

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

VALORISATION DU PRÉ-HYDROLYSAT PROVENANT DES USINES DE PÂTE  
DISSOUTE KRAFT

ADIL MAZAR

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR  
(GÉNIE CHIMIQUE)

FÉVRIER 2017

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

VALORISATION DU PRÉ-HYDROLYSAT PROVENANT DES USINES DE  
PÂTE DISSOUTE KRAFT

présentée par : MAZAR Adil

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. HENRY Olivier, Ph. D., président

M. PERRIER Michel, Ph. D., membre et directeur de recherche

Mme. MARINOVA Mariya, Ph. D., membre et codirectrice de recherche

M. JEMAA Naceur, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. TAVARES Jason-Robert, Ph. D., membre

Mme MONTEIL-RIVERA Fanny, Ph. D., membre externe

## DÉDICACE

*À tous les membres de ma famille*

## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche Pr. Michel Perrier de m'avoir accepté dans son groupe. Je le remercie également pour son aide et ses précieux conseils et pour l'aide financière qu'il m'a accordée.

Je remercie également ma co-directrice Dr. Mariya Marinova pour son encadrement tout au long de mon projet doctoral. Ainsi pour ses conseils, son support matériel et financier et pour son aide dans la réalisation de ce travail.

J'exprime ma reconnaissance et ma profonde gratitude à mon superviseur Dr. Naceur Jemaa pour sa disponibilité, ses précieux conseils et son soutien tout au long de mes stages à FPInnovations. Je le remercie pour les efforts qu'il a faits pour que je puisse réaliser mon travail de recherche dans les meilleures conditions.

Je tiens à remercier Mr. Michael Paleologou de m'avoir donné la chance de travailler dans son groupe de recherche à FPInnovations. Je le remercie aussi pour son soutien et ses conseils.

Une chaleureuse salutation à toutes les techniciennes et tous les techniciens de FPInnovations qui ont participé dans le déroulement et l'avancement de ce projet. Je tiens à remercier plus particulièrement Mr. Alain Thibault qui n'a pas hésité un moment de faire appel à toute son expérience scientifique et technique afin de m'aider à résoudre les problèmes que j'avais rencontrés dans la partie expérimentale de mon projet.

J'aimerais remercier également FPInnovations de m'avoir attribué un soutien financier et de m'avoir confié ses laboratoires ce qui m'a permis de réaliser mon travail dans les bonnes conditions.

Toute ma profonde gratitude à mon beau-frère Lamfeddal, ma sœur Amina et ma nièce Lina pour leur soutien moral.

Je remercie chaleureusement tous les membres de ma famille au Maroc, surtout mes parents qui n'arrêtaient pas de s'intéresser à mes études malgré la distance qui nous sépare.

J'adresse mes plus sincères remerciements à ma chère épouse Mariam, et mon cher fils Yassir, pour leur aide et leur encouragement tout au long de mes études au doctorat. Ils m'ont donné

énormément de courage et de soutien. Ils furent toujours patients et prêts à tout faire pour l'avancement de mes travaux de recherche

## RÉSUMÉ

Dans la première partie de ce projet, la faisabilité de concentrer le pré-hydrolysate à l'aide de l'ultrafiltration et de la nano-filtration en utilisant une solution de pré-hydrolysate qui a été générée dans une usine pilote de FPInnovations a été étudiée. L'effet de la porosité de la membrane (100, 10 et 1 kDa) et des facteurs de concentration (5 et 10) sur le taux de solide, le temps de filtration, le pourcentage de rétention des sucres et de la lignine, le taux d'extraction de la lignine, le poids moléculaire et la distribution du poids moléculaire de la lignine a été aussi étudié. Les résultats ont démontré que la membrane la plus serrée (1 kDa) permet d'obtenir le taux de récupération le plus élevé et la meilleure qualité de lignine.

La deuxième phase de cette étude a été consacrée à étudier l'effet de l'acidité, la durée de coagulation et la température de filtration sur la quantité et la qualité de la lignine obtenue. Pour concentrer le pré-hydrolysate, la nanofiltration a été utilisée sous les conditions suivantes: la membrane ayant une porosité de 1 kDa, un facteur de concentration de 5, une température de 60 °C et une pression de 30 bars. Pour extraire la lignine du pré-hydrolysate, les meilleures conditions obtenues sont les suivantes: (a) une température de filtration de 40 °C, (b) une concentration en acide sulfurique de 8.5 g/L, et (c) un temps de coagulation de 180 min. En utilisant ces conditions, la lignine extraite présente un faible pourcentage d'impuretés (8.3%), un faible poids moléculaire (1270 Da), une homogénéité très élevée ( $M_w/M_n=1.22$ ), un taux de filtration élevé ( $2608 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ) et un bon rendement de récupération de la lignine (52% de la lignine initiale).

Dans la troisième partie du travail, la conversion chimique du xylose et des hémicelluloses en furfural a été évaluée. Pour répondre à la première question de l'hypothèse qui consiste à étudier l'effet de la séparation instantanée du furfural sur son rendement de production et sa pureté, un réacteur Parr permettant d'extraire le furfural produit dans la phase aqueuse aussi vite qu'il est formé et de l'acheminer vers la phase vapeur a été utilisé. Cette dernière est rapidement refroidie à l'aide d'un système de condensation qui a été ajouté au réacteur de production du furfural. Dans la deuxième partie de l'hypothèse qui consiste à étudier l'effet du temps de l'addition de l'acide sur le rendement de la production du furfural, un système d'injection qui permet d'ajouter l'acide au milieu réactionnel lorsque la température désirée est atteinte a été ajouté au dispositif expérimental, ce qui minimise la durée d'exposition du furfural aux réactions secondaires durant le chauffage du milieu réactionnel.

Des solutions synthétiques de xylose et des solutions de pré-hydrolysats produites par extraction à l'eau ont été utilisées dans cette phase du projet. L'effet de la température de conversion, la concentration en acide sulfurique, la concentration des sucres, ainsi que l'utilisation de certains sels et l'extraction de la lignine sur le rendement de la production du furfural a été évalué. Dans les conditions optimales (température: 240°C, acide sulfurique: 3.6 g/L), Le rendement obtenu est de 64% et 77.6% pour les solutions synthétiques de xylose et les solutions de pré-hydrolysats respectivement, comparativement à un rendement de seulement 50% obtenu au niveau industriel. Sous les mêmes conditions une génération d'une quantité considérable d'acide acétique (7.2 g/L de pré-hydrolysats) a été obtenue. Les résultats montrent aussi que la concentration des sucres et la présence de la lignine ont un effet négatif sur le rendement de la production du furfural.

Dans la quatrième partie, une comparaison de la production de furfural à partir de deux pré-hydrolysats: 1) un pré-hydrolysats produit par extraction à l'eau (PHLW) et 2) un pré-hydrolysats produit par extraction à l'aide d'une solution de dioxyde de soufre (PHLS) (0.5%) a été réalisée. Les résultats montrent que l'utilisation du PHLS permet d'obtenir le rendement le plus élevé. Un rendement de 83% a été obtenu avec le PHLS comparativement au 77.6% pour le PHLW et au 50% obtenu au niveau industriel.

## ABSTRACT

In the first part of the work, the feasibility of concentrating the pre-hydrolysate using ultrafiltration and nanofiltration membranes was investigated. Concentration of the pre-hydrolysate is required to recover lignin. A pre-hydrolysate solution generated at FPInnovations was used in this study. The effect of the porosity of the membrane (100, 10 and 1 kDa) and the concentration factor (5 and 10) on the level of solids, the filtration time, the retention of sugars and lignin, the lignin extraction rate, the molecular weight and the molecular weight distribution of the lignin were investigated. The results revealed that the tighter membrane (1 kDa) was the appropriate one and gave the highest retention and recovery of lignin and sugars.

The second phase of this study was devoted to investigate the effect of the acidity, the coagulation time, the filtration temperature on the quantity and quality of lignin obtained. A pre-hydrolysate similar to that used in the previous phase was used in this evaluation. A membrane having the porosity of 1 kDa, a concentration factor of 5, a temperature of 60 °C and a pressure of 30 bars was selected in the nanofiltration step to concentrate the pre-hydrolysate. The best conditions to extract the lignin from the pre-hydrolysate were determined to be: (a) a filtration temperature of 40 °C, (b) a sulfuric acid concentration of 8.5 g/L, and (c) a coagulation time of 180 min. Using these conditions, the extracted lignin has a low percentage of impurities (8.3%), a low molecular weight (1270 Da), a very high homogeneity ( $M_w/M_n = 1.22$ ), a high filtration rate ( $2608 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ) and a good lignin recovery factor (52% of the initial lignin).

In the third part of the work, the chemical conversion of xylose and hemicellulose into furfural was evaluated. To answer the first question of the hypothesis which consists to study the effect of instantaneous separation of furfural on its production yield and its purity, a reactor which has the ability to extract furfural produced in the aqueous phase as soon as it is formed and rejected it in the vapor phase was used. The vapor phase is then rapidly cooled using a condensation system that was added to the reactor of furfural production. In the second part of the hypothesis which consists to study the effect of addition time of acid on the furfural yield production, an acid injection system which gives the ability to add the acid to the reaction mixture when the desired temperature is achieved is connected to the experimental device, minimizing thus the time of exposure of furfural to secondary reactions during the heating of reaction medium.



Synthetic solutions of xylose and pre-hydrolysate solutions produced by extraction with water were used in this part of the project. The effect of the conversion temperature, the sulfuric acid concentration, the concentration of sugars, as well as the use of salts and lignin extraction effect on furfural production was evaluated. Under optimal conditions (temperature: 240 °C, sulfuric acid: 3.6 g/L), the yield obtained is 64% and 77.6% for synthetic solutions of xylose and pre-hydrolysate solutions respectively, compared to a yield of only 50% obtained industrially. Under the same conditions, the generation of a considerable amount of acetic acid (7.2 g/L pre-hydrolysate) was obtained. The results also show that the concentration of sugars and the presence of the lignin have a negative effect on the furfural yield.

In the fourth part, a comparison between the production of furfural from two pre-hydrolysates: 1) a pre-hydrolysate generated using hot water (PHLW) and 2) a pre-hydrolysate generated using a solution of sulfur dioxide (PHLS) (0.5%) was studied. The results show that the use of PHLS leads to the highest yield. A yield of 83% was obtained with the PHLS compared to 77.6% for the PHLW and 50% obtained industrially.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT .....	VIII
TABLE DES MATIÈRES .....	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
LISTE DES FIGURES.....	XVII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XX
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	3
2.1 Contexte .....	3
2.2 Procédé kraft et procédé de pâte dissoute kraft.....	5
2.2.1 Pré-hydrolyse .....	6
2.3 Composition du pré-hydrolysat.....	8
2.3.1 Hémicelluloses .....	9
2.3.2 Lignine .....	9
2.3.3 Modification de la lignine .....	22
2.3.4 Fractionnement de la lignine .....	25
2.4 Furfural.....	27
2.4.1 Les procédés industriels de production du furfural .....	30
2.4.2 Utilisation d'un catalyseur acide dans un milieu aqueux .....	33
2.4.3 Utilisation d'un catalyseur acide dans un système bi-phasique .....	38
2.4.4 Utilisation d'un catalyseur solide dans un milieu aqueux.....	41

2.4.5	Utilisation d'un catalyseur solide dans un système bi-phasique .....	41
2.4.6	Pré-hydrolysat comme source de production du furfural .....	44
2.4.7	Revue critique .....	48
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE, OBJECTIFS, JUSTIFICATION DU PROJET ET STRUCTURE DE LA THÈSE .....		50
3.1	Question de recherche .....	50
3.2	Hypothèse .....	50
3.3	Justification du projet .....	51
3.4	Justification de l'originalité .....	53
3.5	Réfutabilité .....	54
3.6	Objectif principal .....	54
3.7	Objectifs spécifiques .....	54
3.8	Méthodologie expérimentale .....	55
3.8.1	Production de pré-hydrolysat .....	55
3.8.2	Extraction de la lignine .....	56
3.8.3	Production de furfural .....	57
3.9	Structure et organisation du projet .....	57
CHAPITRE 4 ARTICLE 1: LIGNIN EXTRACTION FROM A KRAFT DISSOLVING PULP MILL PRE-HYDROLYSATE .....		59
4.1	Introduction .....	59
4.2	Materials and methods .....	62
4.2.1	Wood chips .....	62
4.2.2	Pre-hydrolysat generation .....	62
4.2.3	Lignin and sugars separation procedure .....	63
4.2.4	Analysis .....	65

4.3	Results and discussion.....	68
4.3.1	Membrane separation .....	68
4.3.2	Membrane retention .....	71
4.3.3	Total Solids .....	74
4.3.4	Precipitation and filtration of lignin .....	74
4.3.5	Lignin characterization.....	76
4.4	Conclusions .....	81
CHAPITRE 5 ARTICLE 2: CHARACTERIZATION OF LIGNIN EXTRACTED FROM A PRE-HYDROLYSATE OF A KRAFT DISSOLVING PULP MILL .....		85
5.1	Introduction .....	85
5.2	Materials and Methods .....	86
5.2.1	Raw materials .....	86
5.2.2	Pre-hydrolysate concentration.....	87
5.2.3	Lignin recovery optimization .....	87
5.2.4	Chemical analyses .....	88
5.3	Results and discussion.....	89
5.4	Conclusion.....	98
CHAPITRE 6 ARTICLE 3: FURFURAL PRODUCTION FROM A KRAFT DISSOLVING PULP MILL PRE-HYDROLYSATE .....		101
6.1	Introduction .....	101
6.2	Materials and Methods .....	105
6.2.1	Wood chips.....	105
6.2.2	Pre-hydrolysis generation.....	106
6.2.3	Furfural production process .....	106
6.2.4	Furfural production from synthetic solutions of xylose .....	108

6.2.5	Furfural production from the pre-hydrolysate.....	108
6.2.6	Furfural production after lignin removal from the pre-hydrolysate.....	109
6.2.7	Analysis.....	110
6.2.8	Calculation .....	111
6.3	Results and discussion.....	111
6.3.1	Furfural production from synthetic xylose solutions .....	111
6.3.2	Effect of xylose concentration on furfural yield from synthetic solution of xylose	112
6.3.3	Process efficiency.....	113
6.3.4	Effect of acid types and salt addition .....	114
6.3.5	Effect of sugars concentration on furfural yield.....	115
6.3.6	Effect of simultaneous stripping using N <sub>2</sub> .....	117
6.3.7	Maximizing the furfural production from pre-hydrolysate .....	119
6.3.8	Production of Furfural from the filtrate after lignin removal.....	120
6.3.9	Production of acetic acid and formic acid from pre-hydrolysate: .....	122
6.4	Conclusion.....	123
CHAPITRE 7 ARTICLE 4: FURFURAL PRODUCTION FROM TWO TYPES OF KRAFT DISSOLVING PULP MILL PRE-HYDROLYSATES.....		128
7.1	Introduction .....	128
7.2	Material and methods .....	130
7.2.1	Pre-hydrolysis generation.....	130
7.2.2	Analysis.....	131
7.2.3	Furfural production .....	132
7.3	Results and discussion.....	133
7.3.1	Furfural production from the original pre-hydrolysate .....	133
7.3.2	Effect of the concentration of sugars on furfural yield .....	136

7.3.3	Furfural recovery as a function of recovered condensate volume .....	138
7.3.4	Acetic acid production from pre-hydrolysate.....	140
7.3.5	Implication for a kraft dissolving pulp mill .....	141
7.4	Conclusions .....	142
CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE .....		145
8.1	Est-ce qu'il faut concentrer le pré-hydrolysate et pourquoi?.....	145
8.2	Comment valoriser le résidu?.....	149
8.3	Les usines réceptrices.....	151
8.3.1	Conversion d'une usine de pâte kraft en une usine de pâte kraft dissoute.....	151
8.3.2	Usines de pâte kraft dissoute existantes .....	156
CHAPITRE 9 CONCLUSION, CONTRIBUTIONS ET RECOMMANDATIONS.....		158
9.1	Conclusion.....	158
9.2	Contributions.....	159
9.3	Recommandations .....	160
BIBLIOGRAPHIE .....		162

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Les usines de pâte dissoute au Canada et leur production annuelle.....	4
Tableau 2: La composition d'un pré-hydrolysate issu de bois feuillus. ....	8
Tableau 3: Quelques applications potentielles pour la lignine avec la taille du marché actuel et les revenus possibles <sup>11</sup> . ....	11
Tableau 4: Quelques études sur la production du furfural dans un système bi-phasique (une phase aqueuse + une phase organique).....	40
Tableau 5: Production de furfural à l'aide d'un catalyseur solide dans un milieu bi-phasique (acide solide). ....	43
Tableau 6: Estimation des revenus et des coûts en capital associés à différentes options d'utilisation du pré-hydrolysate dans une usine qui consomme 2000 t/jour de bois sec. (Paleologou et al. 2011). ....	52
Table 7: Composition of aspen and maple wood chips by weight (dry basis).....	62
Table 8: Composition of the pre-hydrolysate used in this work. ....	63
Table 9: Characteristics of the membrane employed in the experimental work. ....	64
Table 10: Operation conditions used for each membrane to concentrate the pre-hydrolysate. ....	68
Table 11: Solids retention (in the retentate) as a function of membrane porosity and C.F.....	74
Table 12: Sulfuric acid requirements for lignin recovery as a function of membrane porosity and C.F. ....	74
Table 13: Chemical and physicochemical analyses of the recovered lignin. ....	77
Table 14: Molecular weight distribution of the different fractions of lignin. ....	78
Table 15: <sup>31</sup> P NMR analysis of hydroxyl groups in lignin recovered from pre-hydrolysate and from two hardwood black liquors (expressed in mmol/g). ....	80
Table 16: Glass transition temperature of various lignin fractions. ....	80
Table 17: Composition of the pre-hydrolysate used in this work. ....	86
Table 18: Molecular weight and molecular weight distribution of the recovered lignin. ....	97

Table 19: Composition of aspen and maple wood chips (weight based on dry basis) (Ajao, 2014). .....	105
Table 20: Composition of the pre-hydrolysate used in this work. ....	106
Table 21: Sugar content of the produced pre-hydrolysate. ....	106
Table 22: Composition of the pre-hydrolysates used in this work.....	131
Table 23: Potential revenue for high value added products from PHLW and PHLS. ....	142
Tableau 24: Effet de la concentration du pré-hydrolysat par évaporation sur la composition du gâteau de lignine, l'état de filtration, le poids moléculaire de la lignine et sa polydispersité. .....	146
Tableau 25: Effet de la nano-filtration sur la concentration de l'acide acétique et l'acide formique dans le perméat et le concentrât (FC=5, °T=60°C, P=30bars). ....	148
Tableau 26: Taux de solides et concentration de lignine, dans les résidus après la production du furfural.....	150



## LISTE DES FIGURES

Figure 1: Représentation schématique du procédé de pâte dissoute kraft.....	5
Figure 2: Les unités de base de la lignine. ....	10
Figure 3: Le procédé LignoBoost pour la récupération de la lignine à partir de la liqueur noire (Kouisni et al., 2012).....	16
Figure 4: Procédé LignoForce pour la récupération de la lignine à partir de la liqueur noir kraft (Kouisni et al. 2012).....	17
Figure 5: Chlorure de dodécyltriméthyl ammonium.....	21
Figure 6: Exemple de la deméthylation utilisant a) IBX (2-iodoxybenzoic acid), DMC (dimethyl carborate), H <sub>2</sub> O; b) Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Bernini et al., 2009).....	23
Figure 7: Exemple de phénolation. ....	24
Figure 8: Exemple de méthylolation. ....	24
Figure 9: Structure de Furfural.....	27
Figure 10: Quelques applications potentielles et produits chimiques à base de furfural (Ajao, 2014).....	28
Figure 11: L'approche classique pour produire le furfural.....	29
Figure 12: Les réactions secondaires susceptibles d'avoir lieu durant la conversion du xylose en furfural.....	30
Figure 13: Représentation schématique des différentes étapes du projet.....	57
Figure 14: Schematic diagram of the lignin extraction and the sugar recovery steps from the pre-hydrolysate. ....	63
Figure 15: Permeate flux as a function of time for the 100 kDa Membrane (CF=5).....	69
Figure 16: Permeate flux as a function of time for the 10 kDa membrane (CF=5). ....	70
Figure 17: Permeate flux as a function of time for the 1 kDa membrane (CF=5). ....	71
Figure 18: (a) Lignin and sugars retentions at CF=5 (top); (b) Lignin and sugars retentions at CF=10 (bottom).....	72

Figure 19: (a) Lignin and sugars in the permeates for CF=5 (top); (b) Lignin and sugars in the permeates for CF=10 (bottom).....	73
Figure 20: Lignin and sugars in the permeate (during the ultrafiltration step) and in the filtrate (after precipitation, coagulation and lignin filtration step) at CF of 5 (a) and 10 (b). ....	76
Figure 21: Effect of sulfuric acid concentration and temperature on the filtration flux. ....	90
Figure 22: Effect of the coagulation time on the filtration step. Conditions: sulfuric acid concentration 8.56 g/L; filtration temperature 40 °C. ....	91
Figure 23: Effect of the coagulation time on sugars, calcium, sodium and sulfur percentage in the lignin cake at a temperature of 40 °C and a sulfuric acid concentration of 8.56 g/L. ....	92
Figure 24: Sugars, calcium, sodium, and sulfur content in the lignin cake as a function of the sulfuric acid concentration and temperature. ....	93
Figure 25: Effect of coagulation time on the amount of recovered lignin and its purity at a temperature of 40 °C and a sulfuric acid concentration of 8.56 g/L. ....	94
Figure 26: Percentages of lignin recovered and impurities at different filtration temperatures. ...	95
Figure 27: Schematic illustration of the apparatus used to produce furfural. ....	108
Figure 28: Effect of temperature and sulfuric acid concentration on molar furfural yield. ....	112
Figure 29: Initial xylose concentration effect on furfural yield and selectivity at 240°C and 2.5 g/L of sulfuric acid. ....	113
Figure 30: Effect of method used for the production of furfural at 240 °C using 2.5 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> and its recovery on furfural yield and selectivity. ....	114
Figure 31: Effect of the acid types used and salt addition on furfural yield at 240 °C using the equivalence of 2.5g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5.01. 10 <sup>-2</sup> M of H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ). ....	115
Figure 32: Effect of sugars concentration on furfural yield and selectivity at 240 °C and 3.6 g/L of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	117
Figure 33: Effect of nitrogen used to remove furfural on furfural yield at 220 °C and 3.6 g/L of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	118

Figure 34: Furfural yield as a function of temperature and sulfuric acid concentration using pre-hydrolysate solutions.....	119
Figure 35: Variation of the furfural yield and selectivity as a function of temperature using 3.6 g/L of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (the initial sulfuric acid concentration was 2.98 g/L). ....	120
Figure 36: Lignin effect on furfural yield using a synthetic xylose solution containing 22.5 g/L of xylose and 8.3 g/L of kraft lignin at 240 °C and 2.5 g/L of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	122
Figure 37: Acetic and formic acid generation from the pre-hydrolysate during furfural production as a function of temperature and sulfuric acid concentration.....	123
Figure 38: Kraft dissolving pulp process. ....	129
Figure 39: Furfural yield from PHLW (left) and PHLS (right) at different temperatures and sulfuric acid concentrations.....	136
Figure 40: The dilution and the concentration effect on furfural yield using PHLW (left) and PHLS (right).....	138
Figure 41: Variation of the accumulated yield with condensate volume recovered at 240 °C using PHLW at 2.5, 3.6 and 5g/L sulfuric acid concentration (Yield: Yield, Acc: accumulated yield).....	138
Figure 42: The variation of yield and accumulated yield with condensate volume recovery at 240 °C and 0 g/L sulfuric acid concentration using PHLS with two different xylose concentrations (13.18 g/L and 42.9 g/L). ....	139
Figure 43: Acetic acid production at different temperatures and sulfuric acid concentrations from PHLW.....	140
Figure 44: Acetic acid production at different temperatures and sulfuric acid concentrations from PHLS. ....	141
Figure 45: Production de furfural à partir du filtrat. ....	149

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

C5	Sucre à 5 carbones
C6	Sucre à 6 carbones
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Furfural
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Pentosanes
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	Pentose
Ca <sup>2+</sup>	Ion de calcium
CaO	Oxyde de calcium
CaOH	Hydroxyde de calcium
CH <sub>2</sub> O	Formaldéhyde
-CH <sub>2</sub> OH	Groupe hydroxy-méthyl
CH <sub>3</sub> COOH	Acide acétique
Cl-	Ion chlorure
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
CPAM	Cationic polyacrylamide
Da	Dalton
DCM	Dichlorométhane
DMSO	Diméthylsulphoxide
DTAC	Chlorure de dodécyltriméthyl
Fe <sup>3+</sup>	Ion fer (III)
FeCl <sub>3</sub>	Chlorure de fer (III)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide sulfurique
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Acide phosphorique

H <sup>+</sup>	Ion hydronium
HCl	Acide chlorhydrique
HFM	Hydroxyméthylfurfural
HNO <sub>3</sub>	Acide nitrique
IBX	Acide 2-iodobenzoïque
L	Litre
m	Metre
MIBK	Méthylisobutylcétone
MTHF	Methyltetrahydrofurane
Na <sup>+</sup>	Ion de sodium
Na <sub>2</sub> S	Sulfure de sodium
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Hydrosulfite de sodium
NaCl	Chlorure de sodium
NaOH	Hydroxide de sodium
-OCH <sub>3</sub>	Groupe méthoxy
PAC	Polychlorure d'aluminium
PEO	Polyoxyde d'éthylène
PF	Phénol-formaldéhyde
PHL	Pré-hydrolysate
PHLW	Pré-hydrolysate généré avec de l'eau
PHLS	Pré-hydrolysate généré avec une solution de dioxyde de soufre (0.5%)
Poly DADMAC	Poly diallyl diméthyl ammonium chlorure
SO <sub>2</sub>	Dioxyde de soufre
THF	Tetrahydrofurane

$\text{TiO}_2$	Dioxyde de titane
$\text{ZnO}$	Oxyde de zinc

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Suite à l'augmentation de la population mondiale et la forte croissance de l'industrie chimique, automobile, et aéronautique, la dépendance aux combustibles fossiles et la demande aux produits chimiques pétroliers n'ont pas cessé d'augmenter. Ceci a provoqué une diminution des ressources pétrolières et des problèmes environnementaux (pollution et réchauffement climatique causé par les gaz à effet de serre). Ainsi, il est devenu nécessaire de développer des produits verts à partir des ressources renouvelables.

La biomasse qui est composée principalement de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine et des matières extractibles représente une solution durable par ce qu'elle constitue une source renouvelable et inépuisable et peut être utilisée pour la fabrication de plusieurs produits chimiques, polymères et composites. Les constituants de la biomasse sont extraits des plantes et des arbres par différents types de procédés (kraft, soda, sulfite....).

Dans les usines de pâte kraft dissoute, une étape de pré-hydrolyse (en utilisant de la vapeur ou de l'eau chaude) est utilisée pour extraire les hémicelluloses et une partie de la lignine afin de faciliter l'accessibilité à la cellulose dans les étapes subséquentes. Lorsque les copeaux de bois entrent en contact avec la solution d'eau chaude à environ 170°C et à haute pression, les hémicelluloses se dégradent en libérant ainsi des oligomères et des monomères de sucre. À la fin de cette étape, les hémicelluloses et une partie de la lignine se retrouvent dans une solution appelée "le pré-hydrolysat". Cette solution est mélangée avec la liqueur noire générée lors de la cuisson des copeaux de bois. Le mélange est concentré et acheminé vers la chaudière de récupération pour être brûlé afin de produire de la vapeur et recycler les produits chimiques utilisés dans le procédé de mise en pâte.

Au cours des dernières décennies et surtout avant la dernière récession, environ 60 à 70% des usines kraft de pâtes et papiers en Amérique du Nord ont augmenté graduellement leur production jusqu'au point d'atteindre le seuil de capacité de leurs chaudières de récupération (Tran et al., 1986; Huang, 2014). Cependant, pour augmenter la production de pâte, les usines doivent augmenter la capacité de leurs chaudières de récupération ou bien installer des nouvelles chaudières. Cette dernière option est malheureusement très coûteuse. L'une des solutions par laquelle on peut augmenter la production de pâte sans devoir investir des millions de dollars dans

l'installation de nouvelles chaudières serait de réduire la charge calorifique de ces chaudières en extrayant: 1) une partie de la lignine à partir de la liqueur noire et/ou 2) la solution de pré-hydrolysats, préférablement avant de la mélanger avec la liqueur noire. Cette solution de pré-hydrolysats contient une quantité importante d'hémicelluloses (sucres contenant 6 atomes (C6) et 5 atomes de carbone (C5)) et une quantité non-négligeable de lignine. Ces constituants de bois représentent un grand potentiel d'utilisation dans des produits à haute valeur ajoutée et permettraient aux usines de pâtes et papiers de diversifier leur gamme de produits (Mabee, Gregg, & Saddler, 2005; Thorp, 2005). Ainsi, pour chaque tonne de lignine extraite, une tonne de plus de pâte pourrait être produite, permettant ainsi d'avoir une augmentation du profit net de 400-500\$ par tonne (=700\$ (prix de la pâte) - 200\$ ou 300\$ (frais de production)). C'est pour cette raison que FPInnovations a décidé d'investir dans la recherche de nouvelles applications à haute valeur pour ces deux produits (la lignine et les hémicelluloses). Les hémicelluloses peuvent être utilisées pour produire le furfural. Quant à la lignine, elle peut être utilisée pour substituer le phénol (1500\$/t) dans la synthèse des résines phénol-formaldéhyde, dans le remplacement du charbon noir (1000-2000\$/t) ou charbon activé (1000-6000\$/t), ou bien dans la substitution du poly-acrylonitrile (1000-3000\$/t) utilisé lors de la synthèse des fibres de carbone.



## CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

### 2.1 Contexte

Le Canada est le premier exportateur et le second producteur de pâtes et papiers après les États-Unis<sup>1</sup>. Il existe actuellement dans le pays près de 140 usines de pâtes et papiers, réparties dans toutes les provinces, à l'exception de l'Île-du-Prince-Édouard<sup>1</sup>. Les exportations canadiennes sont estimées à environ 23 millions de tonnes dont 40% sont destinés pour la production du papier journal, le secteur dans lequel le Canada occupe le premier rang depuis plus de 50 ans; 23% sont répartis entre le papier et de carton pour emballage, les papiers d'édition et d'écriture, les papiers mouchoirs et hygiéniques, ainsi que les papiers et cartons goudronnés; 37% sous forme de pâte incluant la pâte dissoute<sup>1</sup>. Plus de 65% de la pâte dissoute est produite par le procédé acide-sulfite et 25% est produite par le procédé de pré-hydrolyse-kraft (sulfate) (Sixta, 2006), tandis que les 10% restantes sont produites par d'autres procédés comme le procédé organosolve (Kordsachia, Roskopf & Patt, 2004; Sixta et al., 2004). Cependant, depuis plusieurs années, les industries de pâtes et papiers font face à une crise économique importante suite à l'augmentation des coûts d'énergie et des produits chimiques ainsi que la compétition mondiale. Ceci a imposé à certaines usines de fermer leurs portes et a obligé d'autres à suivre des stratégies et des mesures très restreintes pour réduire leurs coûts d'opérations, garder leur position concurrentielle et pour diversifier leur portefeuille de produits (Thorp, 2005). Ainsi, les usines de pâtes et papiers ont essayé d'optimiser leur utilisation d'énergie et de matières premières (en améliorant la performance du procédé kraft en termes d'utilisation de l'énergie, de l'eau et des produits chimiques). D'autres ont choisi d'adopter des stratégies de fusion, tandis que certaines ont décidé d'investir dans le bio-raffinage afin d'élargir et de diversifier leur gamme de produits (Machani, 2014) et de garantir d'autres sources de revenus. Dans ce contexte, plusieurs usines de pâte kraft traditionnelle se sont converties en usines de pâte kraft dissoute. La demande mondiale de la pâte dissoute était de 6 millions de tonnes en 2012<sup>2</sup> et de 6.9 millions de tonnes en 2014<sup>2</sup>. Une

---

<sup>1</sup> <http://www.thecanadianencyclopedia.com/fr/article/pulp-and-paper-industry/> (consulté le 14/01/2014)

<sup>2</sup> <http://www.doublepaper.com/fr/espace-presse/46-double-a-entre-sur-le-marche-de-la-pâte-a-dissoudre> (consulté le 15 janvier 2017).

augmentation de 8% était prévue pour les années 2015. La demande a atteint 8 millions de tonnes en 2016<sup>3</sup>. Le prix élevé de ce type de pâte (pâte dissoute) (qui a augmenté de \$1800 US/t en 1990 à \$2500 US/t en 2011, (Patrick, 2011)) et les problèmes économiques ont fortement encouragé ces usines à se transformer en usines de pâte dissoute kraft.

Même si le nombre d'usines converties n'est pas très élevé, la tendance est toujours en augmentation. Cependant, au Canada on ne compte qu'un nombre très limité d'usines qui produisent la pâte dissoute incluant les usines qui utilisent le procédé sulfite et celles qui utilisent le procédé sulfate. Le Tableau 1 montre les usines de pâte dissoute présentent actuellement au Canada et leur production annuelle.

Tableau 1: Les usines de pâte dissoute au Canada et leur production annuelle.

Usine	Procédé	Production en t/an
<b>AV Nackawik, NB</b>	pâte dissoute kraft	180 000 <sup>4</sup>
<b>AV Cell, Athoville, NB</b>	pâte dissoute sulfite	180 000 <sup>4</sup>
<b>Fortress, Thurso, QC</b>	converti de pâte kraft à pâte dissoute kraft (2011)	200 000 <sup>5</sup>
<b>Fortress Global Cellulose mill, Lebel-sur-Queville, QC</b>	converti de pâte kraft à pâte dissoute kraft (2012)	250 000 <sup>5</sup>
<b>Neucel, Port Alice, CB</b>	pâte dissoute sulfite	195 000 <sup>6</sup>
<b>Tembec, Temiscaming, QC</b>	pâte dissoute sulfite	160 000 <sup>7</sup>
<b>Paper Excellence, Prince Albert, SK</b>	converti de pâte kraft à pâte dissoute kraft	360 000 <sup>8</sup>
<b>AV Terrace Bay, Terrace Bay, ON</b>	converti de pâte kraft à pâte dissoute kraft (2016)	280 000 <sup>9</sup>

<sup>3</sup> <http://www.biofuelnet.ca/wp-content/uploads/2015/08/Fortress-Paper-BIO-FUEL-NET-Presentation-July-2015.pdf> (consulté le 23/03/2016)

<sup>4</sup> <http://www.adityabirla.com/businesses/Profile/av-nackawic> (consulté le 24/02/2014).

<sup>5</sup> <http://www.fortresspaper.com/company/2012-02-16-15-09-10> (consulté le 24/02/2014).

<sup>6</sup> <http://wikimapia.org/2489638/Neucel-Specialty-Cellulose-mill> (consulté le 24/02/2014).

<sup>7</sup> [http://tembec.com/sites/tembec.com/files/en/Investors/CorporateGovernance/aif\\_2012\\_v14\\_final.pdf](http://tembec.com/sites/tembec.com/files/en/Investors/CorporateGovernance/aif_2012_v14_final.pdf) (consulté le 24/02/2014).

<sup>8</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Prince\\_Albert,\\_Saskatchewan](http://en.wikipedia.org/wiki/Prince_Albert,_Saskatchewan) (consulté le 24/02/2014).

<sup>9</sup> <http://www.adityabirla.com/businesses/Profile/Terrace-Bay-Pulp-Mill> (consulté le 24/02/2014).

## 2.2 Procédé kraft et procédé de pâte dissoute kraft

La production de la pâte peut être réalisée selon un procédé mécanique, chimique ou bien semi-chimique. Le procédé mécanique consiste à réduire le bois en masse fibreuse à l'aide de l'énergie mécanique. Le procédé chimique quant à lui consiste à transformer le bois en pâte sous l'action combinée des produits chimiques et de la chaleur (en Amérique du nord, les procédés chimiques représentent 70% de la production totale (Smook, 2002)). Pour les procédés semi-chimiques, la production de la pâte est réalisée en combinant l'énergie mécanique et les produits chimiques.

Le procédé kraft est le procédé de mise en pâte chimique le plus utilisé en Amérique du nord. Il représente 90% de la production de la pâte chimique (Smook, 2002). Il permet de séparer la lignine des fibres du bois sous l'action de la température et d'une solution appelée liqueur blanche. Cette solution est constituée d'un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ).

Le procédé de pâte dissoute kraft se distingue du procédé kraft par la présence d'une étape de pré-hydrolyse qui est responsable d'enlever les hémicelluloses. Ainsi, ce procédé est capable de produire une pâte de très haute pureté (jusqu'à 96% en cellulose). La Figure 1 est une représentation schématique du procédé de pâte dissoute kraft.

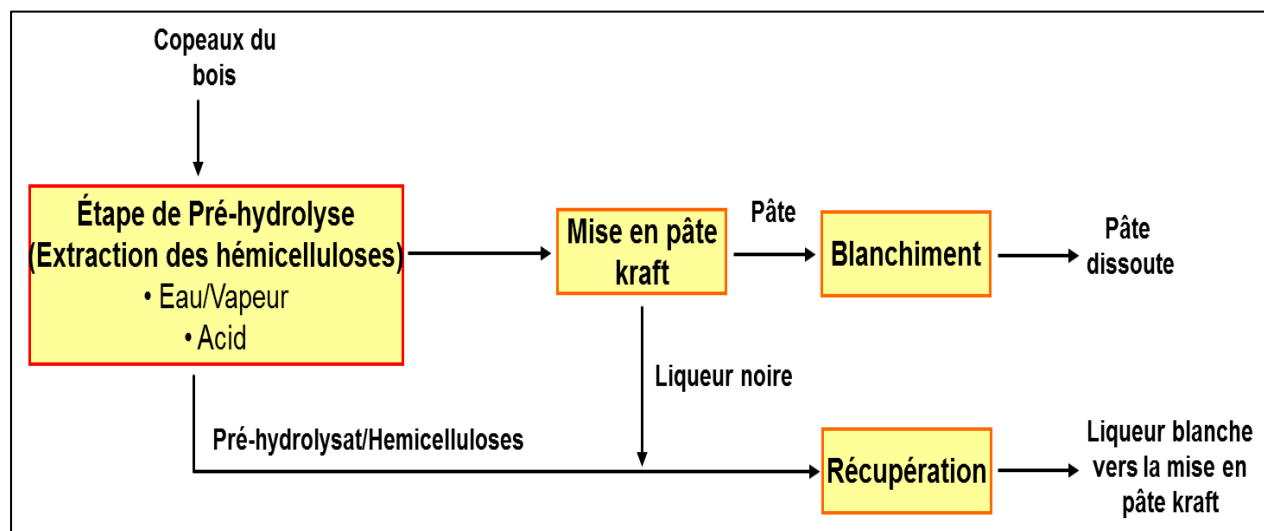


Figure 1: Représentation schématique du procédé de pâte dissoute kraft.

## 2.2.1 Pré-hydrolyse

La pré-hydrolyse est un traitement dont le but est d'enlever les hémicelluloses et une partie de la lignine et, de réduire la cristallinité de la cellulose et d'augmenter la porosité des matériaux lignocellulosiques (Kumar, Barrett, Delwiche & Stroeve, 2009). Le prétraitement doit assurer certaines conditions. Dans le cas où la pré-hydrolyse est destinée à un procédé de fermentation (production du biogaz, bioéthanol ou bio-butanol par exemple), il faut qu'il améliore la formation des sucres ou la capacité de former les sucres par hydrolyse dans les étapes subséquentes, évite la dégradation ou la perte de glucides, évite aussi la formation des sous-produits qui inhibent ultérieurement les procédés de fermentation et soit rentable (Kumar et al., 2009). Cependant, au cas où elle est destinée à la production de la pâte kraft dissoute, il faut qu'il assure un certain degré d'enlèvement des hémicelluloses et de la lignine du bois sans qu'il ait un effet de dégradation sur la cellulose (Kumar et al., 2009).

### 2.2.1.1 Pré-hydrolyse acide

Une approche qui se base sur l'utilisation de l'acide pour séparer une partie importante de lignine et d'hémicelluloses de fibres de cellulose.

#### 2.2.1.1.1 Acide concentré

Plusieurs acides peuvent être utilisés, à savoir l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et autres. Cependant, l'acide sulfurique est le plus utilisé. La pré-hydrolyse à l'aide de l'acide concentré (10 à 30%) permet d'enlever la grande majorité de la cellulose et des hémicelluloses. L'opération est réalisée généralement à une température modérée pour éviter la formation des produits de dégradation et des inhibiteurs (Ogier, Ballerini, Leygue, Rigal & Pourquie, 1999) comme le furfural, l'hydroxyméthylfurfural, l'acide acétique et l'acide formique. Néanmoins, ils existent beaucoup d'inconvénients liés à l'utilisation des acides concentrés. En effet, leur utilisation cause des problèmes techniques (Sun & Cheng, 2002; Galbe & Zacchi, 2002), ils sont des acides corrosifs, toxiques, non spécifiques et nécessitent des réacteurs résistants à la corrosion (Sivers & Zacchi, 1995; Kumar et al., 2009) ce qui rend le procédé très cher (Kumar et al., 2009). En plus, l'acide concentré doit être récupéré après l'hydrolyse pour que ce procédé soit économiquement viable (Sivers & Zacchi, 1995).

### 2.2.1.1.2 *Acide dilué*

Comparativement aux acides concentrés, la pré-hydrolyse à l'aide des acides dilués permet d'obtenir moins de produits de dégradation et en même temps moins de problèmes liés à la corrosion (Carvalho, Duarte & Gírio, 2008) et aux risques d'opération. En termes de coût, le procédé ne demande pas autant d'acide et par conséquent il n'est pas coûteux (Kumar et al., 2009). Le procédé basé sur l'utilisation de l'acide sulfurique dilué est généralement le plus utilisé dans les applications industrielles parce qu'il permet d'assurer un rendement assez élevé en sucres à partir des hémicelluloses (Hamelinck, Van Hooijdonk & Faaij, 2005; Galbe & Zacchi, 2002). Pour ce type de prétraitement, la température et la concentration en acide varient généralement de 120 à 200 °C et de 0.75 à 5 % (pourcentage massique basé sur la masse de la biomasse sèche) respectivement (Hood, Nelson & Powell, 2011), tout dépendamment du taux de solide dans le milieu réactionnel (Kumar et al., 2009).

### 2.2.1.2 **Explosion à la vapeur**

Sous l'effet combiné de la chaleur, la formation d'acides organiques et la chute brutale de la pression, ce procédé permet de détruire la matière lignocellulosique (Jacquet, Vanderghem, Blecker & Paquot, 2010). L'explosion à la vapeur est généralement initiée à une température de 160 à 260 °C (ce qui correspond à une pression de 0.69 à 4.8 MPa) pour quelques secondes à quelques minutes avant que le milieu réactionnel soit exposé à la pression atmosphérique (Sun & Cheng, 2002). Le mélange réactionnel est maintenu à la température désirée pendant une période de temps pour favoriser l'hydrolyse des hémicelluloses, puis une explosive décompression est effectuée pour mettre fin à l'opération (Kumar et al., 2009). Cependant, dans le cas des usines de pâtes et papiers, l'utilisation de la vapeur pour réaliser l'extraction des hémicelluloses conduit à une faible délignification et blanchiment de la pâte dissoute (Sixta, 2006). Pour éviter des réactions de condensation (de lignine et d'hémicelluloses) susceptibles d'être produites avant l'étape de cuisson, deux mesures doivent être prises en considération : (i) il faut éviter le relâchement de la pression durant la période de transition vers l'étape de cuisson (Sixta, 2006); (ii) les acides organiques de pré-hydrolysats (comme l'acide acétique, l'acide formique,...) doivent être immédiatement neutralisés avec une solution alcaline. Ainsi, vu que la majorité des hémicelluloses restent piégées avec les copeaux de bois (Sixta, 2006), puis neutralisées avec la solution alcaline (ce qui permet de les dégrader), la récupération et la valorisation des sucres

présents initialement dans le bois deviennent impossibles (Mateos-Espejel, Radiotis & Jemaa, 2013). Pour conclure, la pré-hydrolyse à l'aide de la vapeur est préférable si l'objectif du procédé est de produire la pâte dissoute.

### 2.2.1.3 L'eau chaude

Ce type de pré-hydrolyse est effectué généralement à une température de 150 à 180°C. Cependant, ce procédé a aussi plusieurs inconvénients. La pré-hydrolyse à l'aide de l'eau peut affecter le comportement du procédé par la formation des composés intermédiaires hautement réactifs qui peuvent conduire à l'apparition des produits de condensation (Sixta, 2006). Ces derniers vont se déposer sur la surface des copeaux du bois pré-hydrolysés ou sur la paroi du digesteur affectant ainsi le transfert de masse et de chaleur à l'intérieur des copeaux et du digesteur (Sixta, 2006). En plus, ce type de pré-hydrolyse demande une quantité considérable de vapeur afin d'effectuer l'extraction des hémicelluloses dans les meilleures conditions, ceci induit une prolongation significative dans la durée totale de cuisson (Sixta, 2006) et une perturbation au niveau de l'équilibre énergétique à l'intérieur de l'usine

## 2.3 Composition du pré-hydrolysat

Le pré-hydrolysat est une solution aqueuse qui contient des résidus organiques issus du bois, à savoir les hémicelluloses (sucres) et la lignine avec des quantités importantes, de l'acide acétique, des composés phénoliques et une faible quantité de furfural. La composition d'un pré-hydrolysat issu d'un bois feuillu (généré dans le cadre de cette étude) est indiquée dans le Tableau 2.

Tableau 2: La composition d'un pré-hydrolysat issu de bois feuillus.

<i>composition</i>	<i>g/L</i>	<i>t/jour</i>
Sucres	<b>30</b> <b>(pentoses=22)</b>	<b>112</b> <b>(83)</b>
Lignine	<b>7.6</b>	<b>28.5</b>
Acide Acétique	<b>4.1</b>	<b>15</b>
Formate	<b>0.63</b>	<b>2.3</b>
HMF	<b>0.12</b>	<b>0.4</b>
Phénoliques	<b>2.0</b>	<b>7.5</b>
Furfural	<b>0.66</b>	<b>3.4</b>

### 2.3.1 Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont le deuxième polysaccharide le plus abondant après la cellulose. C'est un polymère hétérogène qui constitue entre 15 et 35% de la biomasse lignocellulosique (Saha, 2003). Les hémicelluloses forment des liaisons covalentes et des interactions non covalentes avec la lignine, la cellulose et autres polysaccharides (Kato, 1981). La composition et la structure des hémicelluloses peuvent varier quantitativement et qualitativement selon l'espèce (Fengel & Wegener, 1984). Les hémicelluloses sont constituées principalement par des pentoses, les sucres C5 (D-xylose et L-arabinose) et des hexoses, les sucres C6 (D-glucose, D-galactose et D-mannose). Théoriquement, elles peuvent être utilisées pour produire une large gamme de produits chimiques, tels l'éthanol, le butanol, le furfural, l'acide acétique, le xylitol, l'acide lactique, la glycérine et l'acide lévulinique.

Dans les usines de pâte kraft, environ la moitié des hémicelluloses (ou jusqu'à 15 % du poids de bois) et la quasi-totalité de la lignine et ses dérivés sont dissouts dans la liqueur noire (Christopher, 2013). Comme il a été noté auparavant, cette liqueur est concentrée, puis brûlée dans une chaudière de récupération pour produire de la vapeur et récupérer les produits chimiques inorganiques utilisés lors de la cuisson (Christopher, 2013). Une usine de pâte kraft typique peut traiter environ 600 000 tonnes de bois par an, dont environ 15% (90 000 tonnes) sont libérées dans les liqueurs usées sous formes d'hémicelluloses dégradées (Christopher, 2013). Près de 400 millions de tonnes d'hémicelluloses sont disponibles aux États-Unis pour la biotransformation de combustibles et de produits chimiques (Christopher, 2013). En outre, chaque année, environ 15 millions de tonnes d'hémicelluloses sont produites par l'industrie des pâtes et papiers. Selon les résultats préliminaires, ceci peut donner plus de 2 milliards de litres d'éthanol et 600 millions de litres d'acide acétique avec un flux de trésorerie net de 3,3 milliards de dollars (Christopher, 2013).

### 2.3.2 Lignine

La lignine est le deuxième produit naturel le plus abondant sur la terre après la cellulose. Elle représente un des principaux constituants chimiques de la paroi cellulaire du bois (voir Figure 3). C'est une macromolécule tridimensionnelle et très complexe. Sa composition varie d'une espèce à l'autre. En général, elle représente 15 à 30% du bois feuillu et 25 à 35% du bois résineux. La

lignine joue le rôle d'un ciment entre les fibres cellulosiques et donne une certaine rigidité et résistance mécanique et biologique aux parois cellulaires du bois.

Selon le type de végétation (plantes annuelles, bois résineux ou feuillus), la ligne est synthétisée par voie enzymatique à partir d'une des trois unités de type phénol-propane présentées à la Figure 2 en formant des liaisons éther ( $\beta$ -O-4,  $\alpha$ -O-4 ou 4-O-5) et carbone-carbone (C-C) (Ciocchina, 2003).

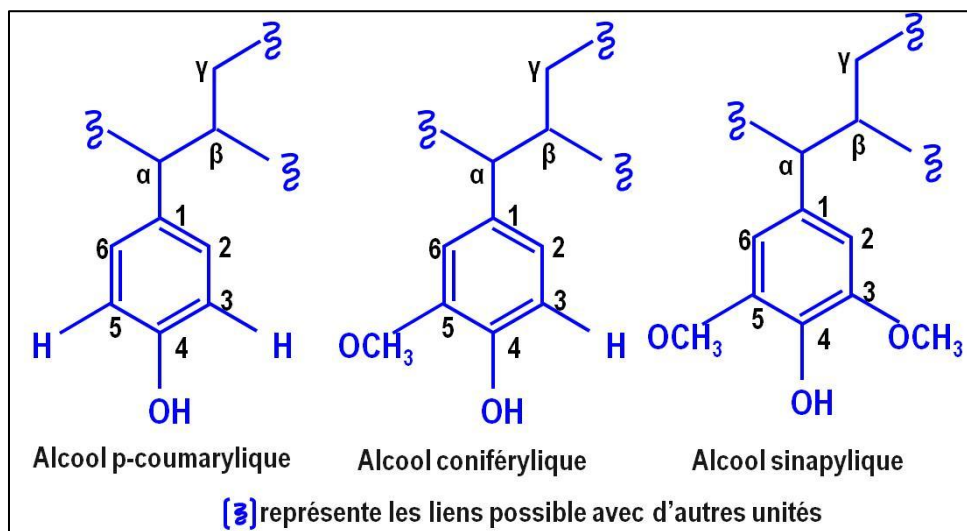


Figure 2: Les unités de base de la lignine.

Plusieurs recherches ont été réalisées pour déterminer la structure exacte de la lignine. Cependant, à cause de la complexité de la lignine et du changement de sa structure d'une espèce à l'autre, on ne peut pas proposer de structure typique. Les scientifiques proposent souvent des modèles de lignine pour étudier ses propriétés. Les modèles les plus utilisés sont ceux proposés par Freudenberg, Skaibara, Alder et Glasser (Jeanson, 2001).

La lignine contient un grand nombre de groupements fonctionnels qui lui procurent une grande réactivité et lui permettent d'être utilisée dans plusieurs types d'applications. Par exemple, la lignine est déjà utilisée comme dispersant dans le ciment (Yang, Qiu, Zhou & Lou, 2007). En plus, elle est considérée comme une source naturelle riche en groupements phénoliques, ainsi, elle peut être utilisée comme adhésif pour remplacer le phénol dans la fabrication des résines phénol-formaldéhydes (Tejado, Pena, Labidi, Echeverria & Mondragon, 2007). Elle peut aussi être utilisée comme un agent de chélation (complexation) pour enlever les métaux lourds des effluents industriels (Sena-Martins, Almeida-Vara & Duarte, 2008). Actuellement, à l'exception



de l'utilisation interne pour la production d'énergie, seulement 2 % des lignines produites dans les usines de pâtes et papiers sont utilisées dans des applications à haute valeur ajoutée (ex. les lignosulfonates comme agent de dispersion)<sup>10</sup> (Christopher, 2013). Quelques applications potentielles de la lignine kraft sont présentées au Tableau 3.

Tableau 3: Quelques applications potentielles pour la lignine avec la taille du marché actuel et les revenus possibles<sup>11</sup>.

	<i>Taille du marché actuel Mt</i>	<i>Revenu potentiel pour l'industrie forestière, \$/t</i>	<i>Volume total du marché à 10% de pénétration, kt</i>	<i>Revenus à 10% de pénétration, M\$</i>
Noir de charbon	1.4	1000	140	140
Résines PF (Phénol- formaldéhyde)	2.2	750	220	165
Fibre de carbone	0.1	1500	10	15

Selon le procédé de mise en pâte utilisé, plusieurs types de lignine peuvent être identifiés à savoir la lignine kraft, organosolv, lignosulfonates, etc....

### 2.3.2.1 Lignine Kraft

Elle est générée dans les usines de pâte et papier kraft. Ce procédé représente 98% de la pâte chimique produite aux États Unis et environ 92% de la pâte chimique produite dans le reste du monde (Christophe, 2013). Dans ce procédé, la lignine est séparée du reste du bois dans l'étape de cuisson. Le procédé est basé sur l'utilisation d'une solution appelée *liqueur blanche* et constituée d'un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfure de sodium (Na<sub>2</sub>S). Le traitement est effectué à haute température (entre 160 et 180°C), haute pression et à un pH très élevé (au-delà de 12) (Christophe, 2013). La majorité de la lignine kraft est alors solubilisée

<sup>10</sup>Rapport de synthèse sur la bioénergie et les produits biochimiques, tiré de [http://www.fpac.ca/publications/Bio%20Energy%20Final\\_Fr.pdf](http://www.fpac.ca/publications/Bio%20Energy%20Final_Fr.pdf) (consulté le 8 janvier 2017).

pendant cette étape. Après la séparation des fibres cellulosiques qui constitueront la pâte, la lignine se retrouve dans une solution appelée *liqueur noire*. Cette liqueur est souvent concentrée de 17-20% de solides à environ 70-80% (Kouisni, Holt-Hindle, Maki, & Paleologou, 2012) dans les évaporateurs, puis brûlée dans la chaudière de récupération pour produire de l'énergie, de la vapeur et pour récupérer les produits chimiques utilisés lors de la cuisson.

Il est connu qu'en Amérique du Nord et pendant les dernières décennies (surtout avant la crise économique de 2008), plusieurs usines de pâte avaient augmenté leur production jusqu'à ce qu'elles aient atteint la capacité de leurs chaudières de récupération. Pour pouvoir augmenter davantage la capacité de production et résoudre ce problème, les usines doivent augmenter la capacité de leurs chaudières de récupération. Cependant, cette solution est très coûteuse. Une solution moins onéreuse par laquelle les usines de pâte peuvent produire plus de pâte sans devoir investir des milliers de dollars dans l'augmentation de la capacité de leurs chaudières de récupération serait d'extraire une certaine quantité de lignine à partir de la liqueur noire.

Pour ce faire, plusieurs techniques peuvent être utilisées, à savoir (la précipitation à l'aide d'un acide, les techniques de séparation membranaires, l'extraction par solvants organiques, etc...). Cependant, la précipitation à l'aide d'un acide reste la technique la plus utilisée. Son principe est basé sur l'ajout d'un acide organique (par exemple, le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) ou l'acide citrique) ou inorganique (l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou autres) afin de baisser le pH de la liqueur noire (John, 1993; Griggs, 1985). Lorsque le pH atteint le pKa des groupements phénoliques de la lignine, la lignine devient protonée et commence à précipiter (Alén, Patja & Sjöström, 1979). Cependant, à cause de la complexité structurelle et fonctionnelle de la lignine, le pKa de ses groupements fonctionnels peut varier largement, (Helander et al., 2013). Les groupements phénoliques de la lignine du bois tendre ont par exemple un pKa aux alentours de 10.0, tandis que le pKa des groupements carboxyliques est environ 4.4 (Helander et al., 2013). En plus, la température et la force ionique ont aussi un effet sur le pKa (Ragnar, Lindgren & Nilvebrant, 2000).

#### 2.3.2.1.1 Effet du pH sur la précipitation de la lignine

Pour extraire la lignine à partir de la liqueur noire, plusieurs types d'acides peuvent être utilisés (acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), phosphorique, citrique, carbonique ( $\text{CO}_2$ ), chlorhydrique, etc...). Cependant, le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et le  $\text{CO}_2$  sont les plus utilisés puisqu'ils sont compatibles avec le cycle de

récupération dans les usines kraft. Par contre, l'utilisation par exemple de l'acide chlorhydrique (HCl) peut causer des problèmes de corrosion des équipements utilisés dans les usines de pâtes et papiers à cause de la présence des ions chlorures (John, 1993). En plus, ces ions peuvent se mélanger avec les produits de la cuisson et par conséquent affecter le processus de fabrication de la pâte.

García et al. (2009), Mussatto, Fernandes et Roberto (2007) et Sun, Tomkinson et Bolton (1999) ont étudié l'effet du pH sur la précipitation de la lignine présente dans la liqueur noire. En général, ils ont observé que le rendement de la précipitation augmente avec la diminution du pH.

Uloth et Wearing (1989) ont utilisé le  $H_2SO_4$  pour précipiter la lignine à 80°C. Ils ont montré qu'en acidifiant la liqueur noire à partir d'un pH=12 jusqu'à un pH=9.0, le rendement de la précipitation était de l'ordre de 67 à 77%, tandis qu'il était de 93% à 95% lorsque la solution a été acidifiée jusqu'à pH=4.0. D'autres chercheurs comme Alén, Hartus et Sjöström (1989) ont atteint un rendement de 70% et 90% lorsque la liqueur noire a été acidifiée jusqu'à un pH = 8.5 et 2.8, respectivement.

Mussato et al. (2007) ont utilisé une liqueur noire issue de la cuisson des plantes annuelles. Dix échantillons ont été acidifiés à l'aide de l'acide sulfurique concentré (98% w/w) à une température de 60°C. Dans cette étude, une précipitation importante de la lignine a été obtenue à un pH inférieur à 7.7. À un pH supérieur, le pourcentage de la lignine précipitée n'a pas dépassé 0.32%. Le rendement maximal de précipitation (81%) a été enregistré après une acidification à pH = 2.2.

Une étude similaire a été effectuée par García et al. (2009). Neuf échantillons de liqueur noire ont été acidifiés. Ces chercheurs ont remarqué la présence de deux zones de pH dans lesquelles la quantité de la lignine précipitée était considérable. La première zone est située entre le pH=10 et le pH=11.0, tandis que la deuxième zone est comprise entre le pH=4.0 et le pH=7.0. Ainsi, le rendement le plus élevé a été enregistré dans la zone de pH comprise entre 4.6 et 6.5. En effet, le rendement de la précipitation est passé de 12% à 41%. Dans cette étude, le rendement maximal était de 52% et a été obtenu après acidification de la liqueur noire à pH=0.7. Ces résultats ne concordent pas avec les données publiées par Sun et Tomlinson (2001). Ces derniers ont acidifié des échantillons de liqueur noire à différents pH (7.0, 5.5, 5.0, 3.5 et 2.0). Ils ont montré qu'à

pH=7.0, le rendement de précipitation de la lignine était de 93.6% alors que García et al. (2009) ont eu un rendement de 11% dans les mêmes conditions de pH.

Une autre étude similaire a été effectuée par Sun et al. (1999). Ces chercheurs ont utilisé de l'acide phosphorique pour acidifier cinq échantillons de liqueur noire à différents pH (4.8, 4.0, 3.0, 2.0, et 1.5). Les résultats obtenus montrent que la plus grande quantité de la lignine a été précipitée à un pH=2.0.

D'autres chercheurs comme Griggs (1985) rapportent que l'utilisation de dioxyde de carbone pour diminuer le pH de la liqueur noire à une valeur inférieure à 9.0, permet de précipiter la majorité de la lignine. Ces résultats s'accordent avec les résultats de Merewether (1962) qui a développé un processus pour précipiter la lignine de la liqueur noire des eucalyptus à un pH compris entre 8.5 et 9.5 et à une température comprise entre 67 et 75 °C. Une autre étude a été réalisée par Ohman (2006) pour comparer l'efficacité de l'acide sulfurique avec celle du dioxyde de carbone. Dans les deux cas, un rendement d'environ 70% a été atteint à 80°C et à pH=9.0.

Wienhaus et al. (1990) ont trouvé que la précipitation de la lignine à partir de la liqueur noire était optimale à pH = 7.7 et à une température comprise entre 60 à 80°C.

#### *2.3.2.1.2 Effet de la température sur la précipitation de la lignine*

La température joue un rôle très important lors de la précipitation de la lignine puisqu'elle a une grande influence sur le rendement de la précipitation, la filtration et la purification de la lignine. D'après Norgren (2000), une augmentation de la température provoque une diminution du degré de dissociation des groupements chargés de la lignine, ce qui induit une diminution de la quantité de la lignine précipitée. Ceci concorde avec les résultats publiés par Ohman (2006). Ce dernier a fait varier la température de la solution de la liqueur noire kraft de 69°C à 80°C et a étudié son effet sur le rendement de la précipitation de la lignine. Ce changement de température a causé une diminution du rendement de la précipitation de la lignine de 68% à environ 64%.

La température a aussi un effet considérable sur la filtration de la solution de la lignine précipitée. En effet, la résistance spécifique de la filtration change en fonction de la température. Ohman (2006) a remarqué que la résistance spécifique de la filtration diminue avec l'augmentation de la température. Ainsi, il a trouvé que la résistance à la filtration était plus faible lorsque la lignine a

été précipitée à 80°C. Merewether (1962) a constaté qu'il est plus facile de filtrer la lignine lorsque celle-ci est précipitée à une température comprise entre 80 et 85°C.

D'autres paramètres peuvent influencer la précipitation et la filtration de la lignine. Des chercheurs comme Norgren (2000), Ohman (2006), Merewether (1961), Norgren et Mackin (2009) ont cité la force ionique de la liqueur noire, la vitesse de l'agitation durant la précipitation et la coagulation, le temps de coagulation et l'oxydation de la liqueur noire.

Plusieurs technologies ont été développées pour extraire la lignine à partir de la liqueur noire kraft en utilisant la précipitation à l'aide d'un acide. Parmi ces technologies, on peut citer le procédé *LignoBoost* et le *Systeme LignoForce*.

#### 2.3.2.1.3 La lignine *LignoBoost*

La *LignoBoost* est une technologie qui permet d'extraire la lignine à partir de la liqueur noire en utilisant la précipitation acide. Elle a été développée par Innventia (STFI) et commercialisée par Valmet/Metso (Tomani, 2010). En février 2013, Domtar a installé, dans son usine de Plymouth en Caroline du Nord, la première usine de *LignoBoost* à échelle commerciale pour produire 75 tonnes par jour<sup>11</sup>.

---

<sup>11</sup><http://bioplasticsnews.com/2014/05/19/domtar-starts-up-commercial-scale-lignoboost-lignin-separation-plant-based-on-metsos-technology/> (consulté 19/01/2016).

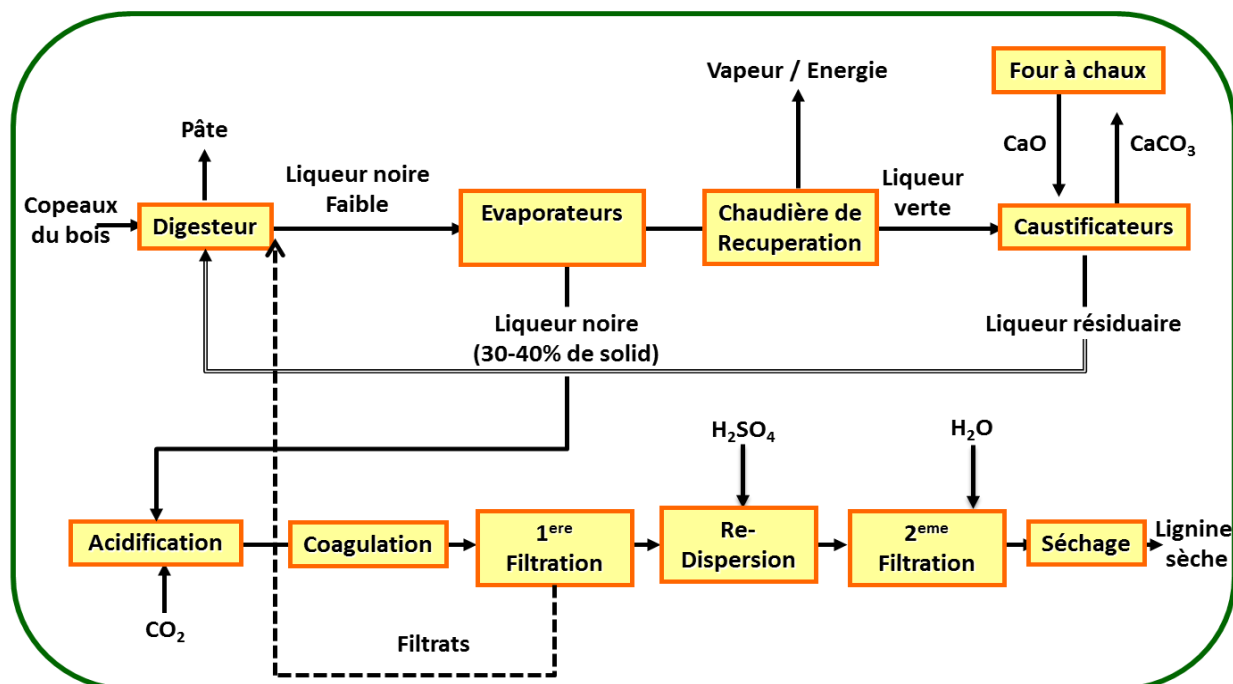


Figure 3: Le procédé LignoBoost pour la récupération de la lignine à partir de la liqueur noire (Kouisni et al., 2012).

Dans ce procédé (Figure 3), le dioxyde de carbone est utilisé dans l'étape d'acidification. Ce gaz se transforme en solution en acide carbonique ce qui permet de protoner la lignine et faciliter sa précipitation. La précipitation est réalisée à 60-70°C et à pH compris entre 9 et 10. Une fois la lignine précipitée, elle est filtrée sous pression. Le gâteau ainsi obtenu est dispersé dans une solution d'acide sulfurique à un pH de 2-4. La suspension de lignine est filtrée sur un deuxième filtre, lavée avec de l'eau, puis compressée et séchée par un flux d'air pour minimiser la quantité d'eau dans le produit final.

#### 2.3.2.1.4 La lignine LignoForce

La *LignoForce* est une autre technologie d'extraction de la lignine à partir de la liqueur noire en utilisant la précipitation acide. Elle a été développée par FPIInnovations et NORAM (Kouisni et al., 2012). Comparativement au procédé *LignoBoost*, dans le système *LignoForce*, la liqueur noire est oxydée, sous des conditions bien contrôlées, avant l'étape d'acidification. L'étape d'oxydation permet de convertir les composés volatiles à base de soufre (sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), mercaptan, etc...) qui se forment pendant l'acidification de la liqueur noire en composés non volatiles. En plus, elle permet d'améliorer la filtrabilité de la lignine et de réduire la

consommation des produits chimiques utilisés dans le procédé d'extraction ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ) (Kouisni et al., 2012). En effet, comparativement au cas où la liqueur noire n'a pas été oxydée, la filtration de la lignine peut être améliorée de 1.25 à 2.5 fois lorsque la liqueur noire est oxydée selon le procédé *LignoForce* (Kouisni et al., 2012).

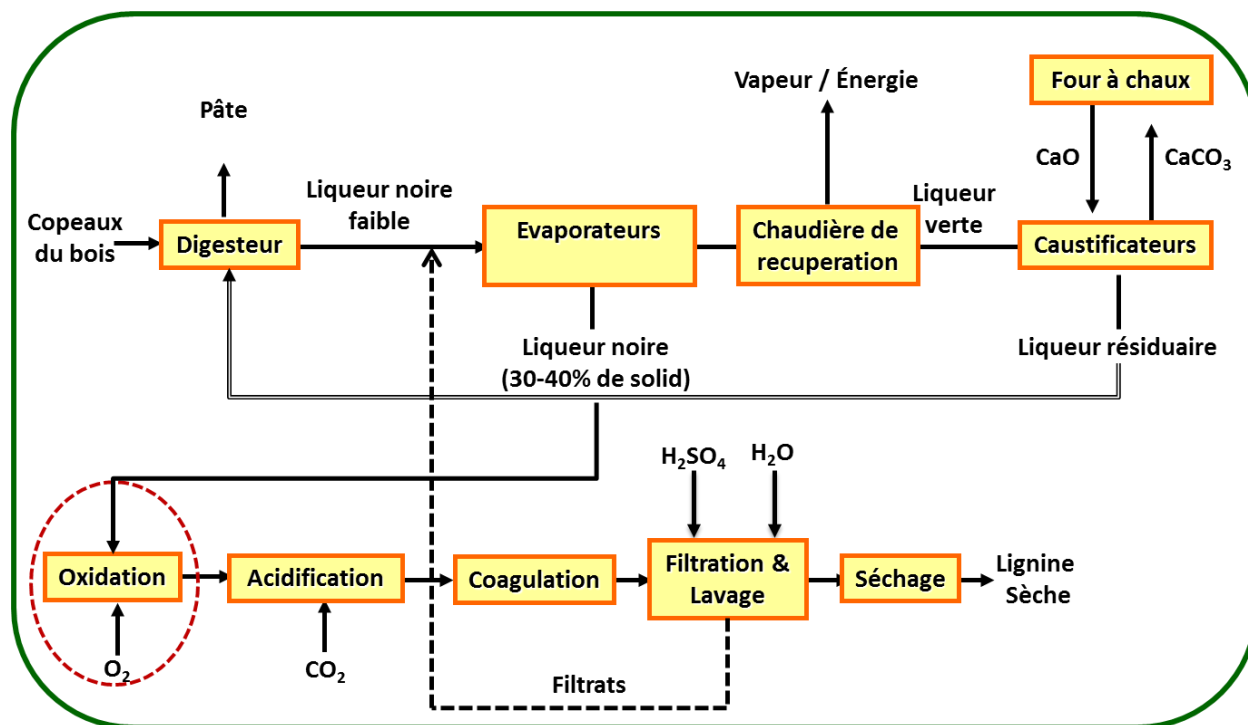


Figure 4: Procédé LignoForce pour la récupération de la lignine à partir de la liqueur noir kraft (Kouisni et al. 2012).

En plus, le *System LignoForce* se distingue du procédé *LignoBoost* par l'utilisation d'un seul système de filtration, ce qui lui donne un avantage compétitif puisque le système de filtration est l'unité la plus coûteuse dans une usine qui extrait la lignine.

### 2.3.2.2 Ligno-sulfonate

Cette lignine est produite dans les usines sulfites. En effet, environ 1.06 Mt de lignosulfonates sont produites par année (Holladay, Bozell, White & Johnson, 2007). C'est la lignine la plus commercialisée à jour dans les industries de pâtes et papiers (Holladay et al., 2007). Les lignosulfonates peuvent être obtenues par plusieurs procédés selon les réactifs utilisés, le pH de la solution et la température utilisée dans la cuisson (pâte bisulfite acide, pâte bisulfite, pâte bisulfite neutre et pâte sulfite alcaline) (Madad, 2011).

L'extraction par précipitation est la voie la plus connue pour extraire et purifier les lignosulfonates. C'est un procédé qui a été développé par Howard (1926, 1932 et 1933). Dans la première étape, l'hydroxyde de calcium ( $\text{CaOH}_2$ ) est ajouté à la liqueur noire pour précipiter le sulfite sous la forme de sulfite de calcium, (Madad, 2011). Quand le pH de la solution atteint 9, le sel formé (sulfite de calcium) est séparé par filtration (Madad, 2011). Le filtrat ainsi obtenu est traité encore par l'hydroxyde de calcium jusqu'à un pH 12, ce qui permet de précipiter les lignosulfonates sous la forme de lignosulfonates de calcium (Madad, 2011). Ces derniers sont filtrés, puis traités avec les carbonates de sodium et l'acide sulfurique pour précipiter le calcium sous forme de sulfate de calcium et de carbonate de calcium. Après évaporation et élimination des acides organiques, la solution est traitée par un sel de sulfate pour produire les lignosulfonates, puis évaporée pour les récupérer sous la forme d'une poudre (Madad, 2011).

### **2.3.2.3 Lignine produite à partir du pré-hydrolysats**

Contrairement aux autres types de lignine (kraft, lignosulphonates), cette lignine n'a jamais été exposée aux produits chimiques. Ainsi, sa pureté, ses propriétés chimiques et physiques devraient être différentes des autres lignines. Cependant, elle n'a pas encore attiré une grande attention de la part des chercheurs. En effet, jusqu'à date, peu de travaux ont été publiés sur l'extraction de la lignine présente dans le pré-hydrolysats. En plus, dans la majorité des publications, l'objectif d'extraire cette lignine n'était pas de la valoriser (comme dans le cas de la lignine issue de la liqueur noire) mais plutôt de favoriser la production de l'éthanol et du xylitol puisque cette lignine est considérée comme un inhibiteur pendant la fermentation (conversion biochimique) des sucres C-5 et C-6.

Yang, Jahan et Ni (2013) ont testé l'extraction de la lignine à partir du pré-hydrolysats par une simple acidification. Le pré-hydrolysats a été acidifié jusqu'à  $\text{pH}=2$  à l'aide d'une solution d'acide sulfurique de 20%. Le précipité ainsi formé est récupéré par centrifugation, puis purifié avec de l'eau distillée. Aucune information concernant le pourcentage d'extraction de la lignine à partir du pré-hydrolysats n'a été divulguée. La lignine ainsi obtenue présente un très faible poids moléculaire ( $M_w = 2975 \text{ Da}$ ) et une grande distribution de poids moléculaire (son indice de polydispersité étant élevé ( $M_w/M_n = 3.7$ )). La même méthodologie et les mêmes techniques d'extraction de la lignine ont été adoptées en 2012 par Jahan et ses co-équipiers (Jahan, Liu,



Wang, Saeed & Ni, 2012) pour extraire la lignine à partir du pré-hydrolysats. Les résultats obtenus et les observations faites sont parfaitement en cohérence avec l'étude citée ci-haut.

D'après Wang, Jahan, Liu, Miao et Ni (2014a), la présence de la lignine dans le pré-hydrolysats pourrait avoir un effet négatif sur la fermentation du xylose/xylane en éthanol ou en xylitol ainsi que sur l'extraction d'acide acétique et la transformation des pentoses en furfural. Ainsi, Wang et al. (2014a) recommandent l'enlèvement de la lignine du pré-hydrolysats. L'idée est basée sur l'utilisation d'une enzyme (la laccase), suivie d'une étape de floculation puis une filtration. La laccase est capable de polymériser la lignine et augmenter son poids moléculaire. La lignine ainsi polymérisée est floculée à l'aide d'un agent coagulant (poly-DADMAC : Poly-diallyl dimethyl ammonium chloride) et/ ou floculant (CPAM : Cationic polyacrylamide) pour augmenter davantage la taille des particules et par la suite une étape de filtration est utilisée pour séparer la lignine du reste du pré-hydrolysats. Dans les meilleures conditions de température, pH, durée de réaction et concentration de laccase, les auteurs ont pu récupérer entre 50 et 58% de lignine (en utilisant la laccase seule). Ceci est cohérent avec une étude publiée ultérieurement en 2015 par Wang, Liu, Yang et Chen (2015) dans laquelle on montre qu'en utilisant la laccase seule, on est capable d'extraire environ 60% de la lignine présente en solution. En plus, Wang et al. (2014a) montrent que le traitement du pré-hydrolysats par le poly-DADMAC seul permet d'enlever jusqu'à 23.6% de lignine. Cependant, l'action combinée de la laccase et du poly-DADMAC permet d'enlever jusqu'à 57% de la lignine initiale. L'addition de l'agent (CPAM) améliore davantage l'enlèvement de la lignine en formant avec la lignine et le poly-DADMAC, un sédiment beaucoup plus compact, facilitant par conséquent l'étape de séparation subséquente. Dans cette étude, on a démontré la possibilité d'augmenter le poids moléculaire de la lignine de 160% (polymérisation causée par la laccase) mais avec une perte de sucres d'environ 15%. Ceci concorde avec les résultats obtenus par Wang et al. (2015), dont la lignine récupérée présente un poids moléculaire très élevé (21 522 Da) et une polydispersité significativement haute ( $M_w/M_n:5.32$ ).

Les résultats obtenus par Yasarla et Ramarao (2012) étaient différents puisqu'ils ont été capables d'extraire une quantité plus élevée de lignine (70%) en utilisant le poly-DADMAC. Cependant, ce dernier n'est pas spécifique juste pour la lignine puisqu'il affecte aussi les sucres et l'acide acétique. Une réduction de 37% et de 38% a été observée pour les sucres et l'acide acétique respectivement.

Chen, Wang, Fu, Li et Qin (2014) ont testé plusieurs méthodes d'extraction de la lignine à partir du pré-hydrolysats. Une extraction de 27%, 52%, 36% et 25% a été obtenue lors de l'utilisation de: 1) la précipitation à pH=2; 2) de l'éthanol; 3) du poly-DADMAC et 4) du PAC (polychlorure d'aluminium), respectivement. Cependant, 38%, 39%, 38% et 1.7% des sucres ont été perdus lorsque l'éthanol, le poly-DADMAC, l'acidification à pH=2 et le PAC ont été utilisés respectivement, ce qui représente des pertes considérables.

Une autre technique basée sur l'augmentation du pH du pré-hydrolysats a été proposée par Wang et al. (2014b). Le principe est basé sur des interactions électrostatiques entre la lignine et l'ion sodium ( $\text{Na}^+$ ) ou calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) qui sont rajoutés sous forme d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'oxyde de calcium (CaO). L'ajout de ses composés alcalins permet d'augmenter le pH de la solution et transformer la lignine de la forme non-ionisée (protonée) à la forme ionisée, une fois que le pH devienne supérieur au pKa des groupements fonctionnels (phénoliques, ou carboxyliques) de la lignine. Ainsi, un rendement maximal de 28% a été obtenu lorsque le pH du pré-hydrolysats a été réajusté à 10.5. L'addition d'une quantité supplémentaire d'hydroxyde de sodium n'aboutit à aucune précipitation supplémentaire de la lignine. En revanche, l'utilisation de l'oxyde de calcium permet d'augmenter le rendement d'extraction de la lignine. Ainsi, lorsque le pH de pré-hydrolysats a été augmenté à 12.5, la précipitation de la lignine était aux alentours de 48%. Cependant, les résultats montrent une co-précipitation d'environ 90% de sucres. Ceci est dû selon l'auteur au pKa de chaque composé. En effet, le pKa de la plupart des sucres se situe entre 12 et 13, tandis que le pKa des groupements phénoliques de la lignine est compris entre 9 et 11. Ainsi, pour éviter la co-précipitation des sucres, les auteurs recommandent la précipitation de la lignine à des pH plus bas que le pKa des sucres. À pH = 11, 27% de lignine est précipitée et seulement 7% des sucres.

Shi, Fatihi, Xiao et Ni (2012a) ont étudié l'extraction de la lignine à partir du pré-hydrolysats à l'aide d'un traitement au sur-chaulage (utilisation de CaO) ou/et des molécules tensioactives). Dans le cadre de cette étude, les auteurs ont testé une série d'agents tensioactifs. Les résultats obtenus montrent que le taux d'extraction de la lignine le plus élevé (17%) a été réalisé grâce à l'utilisation du chlorure de dodécyltriméthyl ammonium (DTAC) (présenté dans la Figure 5) avec un rapport optimal DTAC/pré-hydrolysats de 0,3 %. En plus, le sur-chaulage a abouti à l'extraction de 36 % de lignine et 23% d'hémicelluloses. Les auteurs ont étudié aussi l'effet de la séquence/ordre des deux traitements sur le taux d'extraction de la lignine. Ainsi, le sur-chaulage

suivi d'un traitement avec le DTAC était plus efficace que le traitement avec le DTAC suivie du sur-chaulage. Dans le premier cas, un rendement de 44% de lignine et 27% d'hémicelluloses a été obtenu

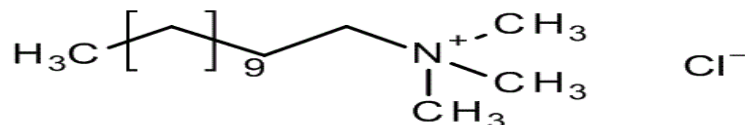


Figure 5: Chlorure de dodécyltriméthyl ammonium.

En 2011, le même groupe de recherche (Shi, Fatihi, Xiao, & Ni, 2011) a publié une étude sur le développement d'un nouveau procédé en combinant l'acidification et le traitement par le poly-oxyde d'éthylène (PEO) pour améliorer l'extraction de la lignine. Dans cette étude, on se basait sur la formation des complexes lignine/PEO qui sont faciles à séparer de la solution. Les auteurs montrent que cette approche permet d'extraire jusqu'à 22% de lignine comparativement à seulement 3.8% obtenus par la technique de précipitation acide (à pH=2).

Dans une autre étude, ce groupe de recherche (Shi, Fatihi, Xiao, & Ni, 2012b) a combiné le PEO et le polychlorure d'aluminium (PAC), une extraction de 46% de lignine a été obtenue.

Bien que les techniques de complexation citées ci-haut présentent des taux d'extraction considérables de lignine, elles sont loin d'être les meilleures techniques pour récupérer la lignine de pré-hydrolysats pour les raisons suivantes :

- Les techniques utilisées ne prennent pas en considération la valorisation de la lignine. Le but principal de ces études est l'élimination de la lignine qui est considérée comme un inhibiteur de fermentation. Donc, elle doit être enlevée avant la valorisation des hémicelluloses (ces techniques peuvent être considérées comme des étapes de détoxification).
- Une quantité considérable d'agent de complexation est nécessaire pour enlever la lignine qui n'est pas récupérable, ce qui peut engendrer des coûts d'opération assez élevés.
- Il y a des pertes importantes de sucres (90% dans certains cas).

### 2.3.3 Modification de la lignine

Le procédé Kraft génère entre 40 et 50 millions de tonnes de lignine chaque année (selon "The International Lignin Institute") (Huang, 2014). Étant donné que la lignine est utilisée principalement comme un carburant de faible valeur pour la production de la vapeur, elle reste un produit sous-valorisé et sous-utilisé.

Cependant, en se basant sur ses caractéristiques et ses propriétés intrinsèques, la lignine offre des possibilités pour des applications à haute valeur ajoutée grâce à sa forte réactivité (Diop, 2014). La présence d'un nombre important de groupements fonctionnels sur sa structure comme les phénoliques, les hydroxyles aliphatiques, l'alcool benzylique et des groupes carbonyle est responsable de sa grande réactivité (Madhav, 2011), en lui offrant ainsi la possibilité d'être utilisée comme un agent antioxydant, antimicrobien (Cruz, Dominguez, Dominguez, & Parajo, 2001), flame-retardants (Reti, Casetta, Duquesne, Bourbigot, & Delobel, 2008) et autres. Toutefois, cette structure complexe reste également l'inconvénient majeur de cette molécule (Diop, 2014). La lignine est une macromolécule tridimensionnelle, hautement ramifiée et très complexe, ses groupements fonctionnels restent protégés à l'intérieur de sa structure (sous les effets d'encombrements stériques causés par sa complexité et sa ramification (Huang, 2014)). Par conséquent, ils ne peuvent pas réagir facilement, ainsi la modification de la lignine en modifiant/ajoutant des groupements fonctionnels ou en diminuant son poids moléculaire est une étape essentielle et nécessaire dans le futur cheminement de sa valorisation (Diop, 2014).

Pour améliorer la réactivité de la lignine, la de-méthylation semble une technique efficace puisqu'elle permet d'enlever le groupement méthoxyle ( $-OCH_3$ ) bloquant le groupement hydroxyle de la sous-unité phényle propène (Okamoto, Takeda, Funabiki, Takatani, & Hamada, 1996). En effet, il est connu que plus de la moitié des groupements hydroxyle aromatiques potentiellement réactifs dans la lignine kraft sont bloqués par un groupement méthyle (Okamoto et al., 1996). En plus, la position ortho du noyau aromatique de la lignine est souvent occupée par un ou deux groupements méthoxyle. Ceci rend le libre groupement hydroxyle entravé (handicapé) et faiblement actif sous l'effet des encombrements stériques causés par les groupements méthoxyles (Hu, Pan, Zhou, & Zhang, 2011).

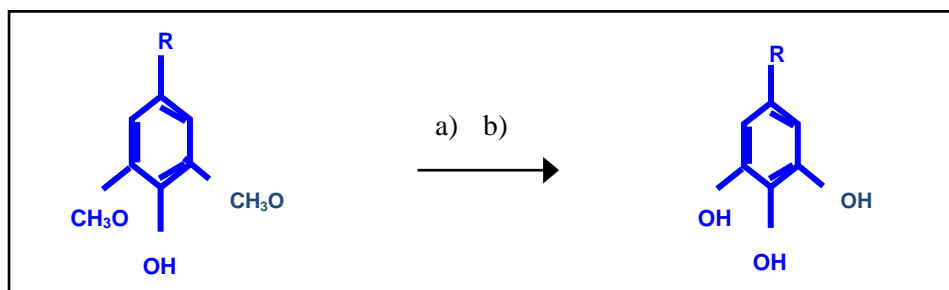


Figure 6: Exemple de la deméthylation utilisant a) IBX (2-iodoxybenzoic acid), DMC (dimethyl carborate),  $\text{H}_2\text{O}$ ; b)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (Bernini et al., 2009).

De point de vue théorique, l'enlèvement du methoxyl par la de-méthylation offrira à la lignine une flexibilité importante et doublera sa réactivité parce que, d'un côté, elle permettra d'engendrer un deuxième groupement hydroxyle caractérisé par son potentiel élevé à réagir et d'un autre côté, elle libèrera le premier groupement hydroxyle originalement présent dans la structure de la lignine (qui était piégé et bloquée par les encombrements stériques). Ainsi, il a été prouvé pratiquement que la réaction de de-méthylation augmente les sites de réaction dans la molécule de lignine et améliore sa réactivité. En effet, dans une étude (We et al., 2001) réalisée sur la lignine de paille de blé, la de-méthylation permet de diminuer la composition de lignine en groupement methoxyles de 10.4 à 6.1 %, tandis que celle en groupement hydroxyles et carboxyles augmente de 3.0 à 4.6% et de 5.5 à 7.1 respectivement.

La phénolation est aussi testée dans le but de comprendre son effet sur la réactivité de la lignine. La technique consiste à traiter thermiquement la lignine par le phénol en présence d'un solvant organique (l'éthanol ou le méthanol par exemple) sous des conditions acides (Hu et al., 2011; Effendi, Gerhauser, & Bridgwater, 2008). L'idée est basée sur le greffage d'un phénol dans la position  $\alpha$  (si elle n'est pas occupée) ou la position ortho relative au groupement hydroxyle dans le noyau aromatique de la lignine (Inwood & Paul, 2014) suite à une réaction de condensation. Cela ajoutera deux sites ortho (présents sur le noyau aromatique qui viennent d'être attachés) sur la lignine, améliorant ainsi d'une façon considérable la réactivité de cette molécule (Inwood & Paul, 2014). En plus, les liaisons éthers sont à leur tour brisées, libérant ainsi à la fin de la réaction, des molécules de lignine avec un poids moléculaire inférieur et une réactivité supérieure à la lignine originale (Hu et al., 2011). Le matériau obtenu est utilisé généralement dans des réactions de substitution de phénol (Laurichesse & Avérous, 2014). Cette modification chimique est utilisée largement dans la production des résines phénoliques. Avec la présence des sites ortho

et para libres sur sa structure, la lignine phénolée peut réagir avec le formaldéhyde dans la synthèse des résines lignine-phénol-formaldéhyde (Laurichesse & Avérous, 2014).

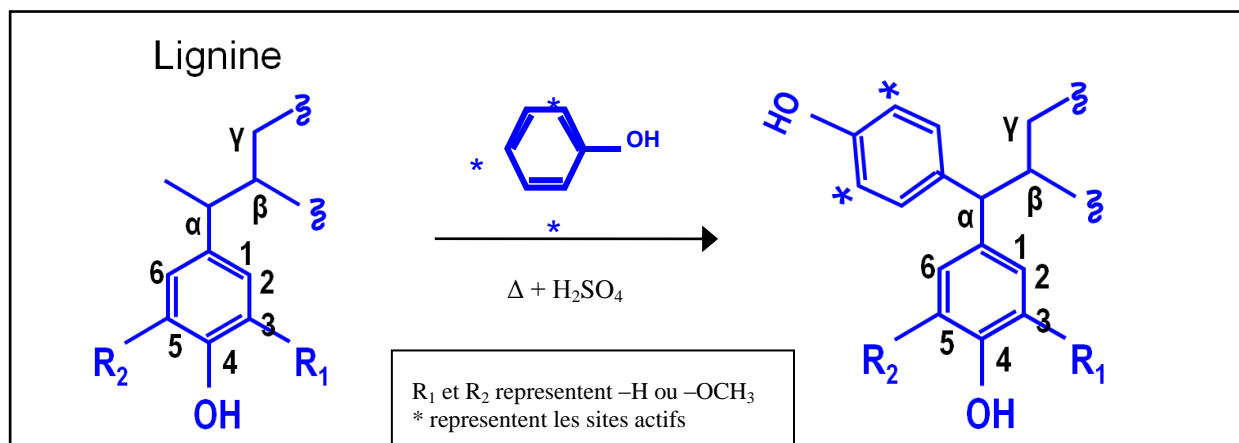


Figure 7: Exemple de phénolation.

Dans le même contexte, il a été prouvé que la méthylation ou d'hydroxy-méthylation augmente les sites de réaction dans la molécule de lignine et améliore sa réactivité (Alonso, Olié, Rodriguez, Astarloa, & Echeverria, 2004; Gosselink, Guran, & Abacherli, 2004). Le principe est basé sur l'introduction d'un groupement hydroxy-méthyle ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) dans la molécule de lignine. Ceci est réalisé par la réaction de la lignine avec le formaldéhyde dans des conditions alcalines. Dans le cas où le formaldéhyde réagit avec le phénol, l'hydroxy-méthylation est effectuée dans la position ortho et/ou para de ce dernier. Cependant, avec la lignine, la position para est déjà occupée par une chaîne aliphatique, par conséquent, la méthylation ne peut être effectuée que sur la position ortho (Yasuda, Hamaguchi, Matsushita, Goto, & Imai, 1998).

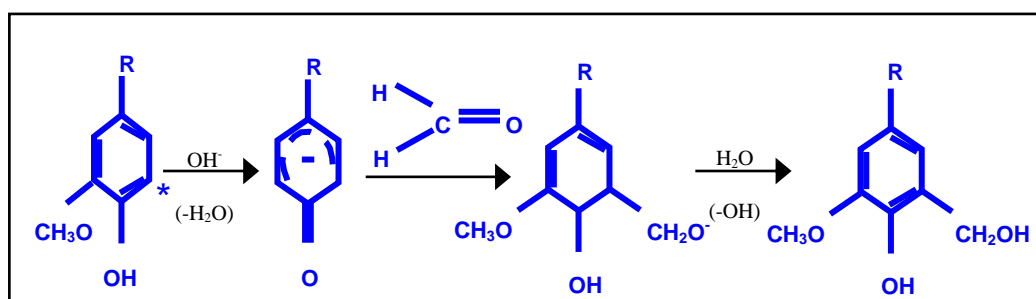


Figure 8: Exemple de méthylation.

La dépolymérisation de la lignine est actuellement une des méthodes les plus étudiées pour la modifier, diminuer ses effets d'encombrement stériques et améliorer sa réactivité (Diop, 2014;

Madhav, 2011; Khitrin, Fuks, Khitrin, & Meteleva, 2012). Plusieurs techniques de dépolymérisation ont été étudiées jusqu'à date, par exemple l'hydrolyse acide catalytique, l'hydrolyse alcaline catalytique, l'oxydation et la pyrolyse. La dépolymérisation de la lignine réduit son poids moléculaire et augmente le taux des groupements fonctionnels en provoquant la dé-méthylation de certains groupes méthoxyles et l'apparition aussi des groupements catéchol (benzène-1,2-diol) (Beauchet et al., 2012; Diop, 2014). Xu (2015) rapporte que la dépolymérisation permet d'obtenir des fractions de lignine de 3000 g/mole à partir d'une lignine kraft ayant un poids moléculaire de 20000 g/mole.

### **2.3.4 Fractionnement de la lignine**

En plus des problèmes liés à la grande diversité de sa structure (qui ont été discutés ci-haut), la lignine présente un autre problème d'une grande importance. Il s'agit de la grande distribution de son poids moléculaire (la lignine est très hétérogène) (Toledano et al., 2010; Yuan, Hr, Xu, & Sun, 2009; Sun & Tomkinson. 2001; Saito et al., 2014). Le poids moléculaire de la lignine peut varier de 1 à 100 kDa dans le même échantillon (Toledano et al., 2010). Ceci rend la commercialisation de la lignine difficile (Toledano et al., 2010; Saito et al., 2014) et son utilisation dans certaines applications industrielles est problématique (Sun & Tomkinson, 2001; Toledano et al., 2010; Bordin et al., 2009). Ainsi, la structure, la réactivité, la polydispersité et les propriétés thermiques de la lignine changent en fonction de son poids moléculaire. Morck, Reimann et Kringstad (1986) et Thring, Vanderlaan et Griffin (1996) rapportent que les fractions de lignine ayant un poids moléculaire faible présentent une faible polydispersité (bonne homogénéité) et un contenu élevé en guaiacyl comparativement aux fractions de lignine dont le poids moléculaire est élevé. Saito et al. (2014) ont trouvé que la température de transition vitreuse de la lignine augmente en fonction de son poids moléculaire. Les mêmes observations ont été signalées par Yoshida, Morck, Kringstad et Hatakeyama (1987) et Morck, Reimann et Kringstad (1988). Par conséquent, le fractionnement de la lignine devient une des approches à prendre en considération pour obtenir des lignines spécifiques (Toledano et al., 2010) ayant des propriétés bien définies et qui peuvent être utilisées comme des produits à haute valeur ajoutée (Toledano et al., 2010). En général, il existe trois méthodes de fractionnement de la lignine: la séparation membranaire par l'ultrafiltration, l'extraction par des solvants sélectifs et la précipitation par une diminution graduelle du pH de la solution (Toledano et al., 2010).

L'ultrafiltration de la liqueur noire a été étudiée auparavant dans le but de purifier la lignine présente afin de l'utiliser comme un produit chimique de haute valeur commerciale ou bien de se servir de sa valeur énergétique élevée pour remplacer les combustibles fossiles dans les fours et les chaudières (Walberg et al., 2003). Parallèlement aux travaux de recherche qui ont été faits pour purifier et récupérer la lignine présente dans la liqueur noire, d'autres travaux qui s'intéressent au poids moléculaire de la lignine ont été réalisés. Ces travaux ont été orientés vers le fractionnement de la lignine afin d'obtenir des fractions dont la répartition du poids moléculaires est étroite pour les utiliser dans différentes applications (comme liant, agent de dispersion, additif...etc.) (Jönsson, Nordin, & Wallberg, 2008).

Les études réalisées par Toledano et al. (2010) ont montré une bonne séparation des molécules de lignine selon leur poids moléculaire en utilisant des membranes céramiques de porosité de 5, 10 et 15 kDa. Les poids moléculaires moyens obtenus pour chacune de ces porosités sont successivement 1806, 2022, 3544, et 6300 Da. Cependant, bien que certaines fractions présentent une polydispersité acceptable (comme le cas des filtrats obtenus par les membranes 5 et 15 kDa dont la polydispersité est 1.92 et 1.87 respectivement), d'autres fractions présentent une polydispersité importante (2.1 et 3.1 pour le filtrat et le concentrât des membranes 10 kDa et 15 kDa respectivement).

Norgren et Lindström (2000) ont utilisé 4 membranes ayant des porosités de 30 kDa, 10 kDa, 8 kDa et 5 kDa. Ils ont aussi montré que la lignine présente une large distribution de poids moléculaire qui peut aller de 1910 Da (obtenu dans le filtrat récupéré après ultrafiltration avec la membrane la plus serrée : 5 kDa) jusqu'à 41400 Da (obtenu dans le concentrât de la fraction retenue par la membrane la plus ouverte : 30 kDa). Ainsi, une polydispersité de 19, 3.9 et 2.7 (des fractions hétérogènes) a été obtenue pour les concentrâts des membranes 30, 10 et 8 kDa. Tandis qu'avec la membrane de 5 kDa, la lignine obtenue dans le filtrat et le concentrât a une homogénéité acceptable avec une polydispersité de 2.0 pour le premier et 1.9 pour le second.

Helander (2014) a utilisé trois membranes de porosités différentes (1, 5 et 10 kDa) pour fractionner la lignine présente dans une liqueur noire kraft. Six fractions de liqueur noire ont été récupérées. Les résultats obtenus après avoir précipité et analysé les fractions de lignine récupérées, montrent un clair fractionnement de la lignine en fonction de son poids moléculaire.



Ainsi, des poids moléculaires de 33500, 28200, 4900, 4700, 4100, 2700 Da et une polydispersité de 3.5, 3.5, 2.2, 2.3, 2.4 et 2.1 ont été obtenus.

Une autre technique de fractionnement de la lignine, cette fois-ci avec des solvants organiques, a été étudiée par Yuan et al. (2009). L'idée est basée sur l'utilisation de plusieurs solvants organiques afin de fractionner la lignine en plusieurs fractions de poids moléculaires différents. Une liqueur noire Kraft issue de la cuisson d'Eucalyptus Pellita a été au début acidifiée jusqu'à  $\text{pH} = 2$  à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (6 M). La lignine ainsi obtenue est lavée, puis fractionnée. Elle a subi une série de traitements successifs. Six étapes de traitement ont été appliquées sur la lignine précipitée. Lors de chaque étape, une fraction de lignine est extraite en utilisant un solvant différent du celui de l'étape qui suit. Les étapes d'extraction ont été réalisées de l'étape 1 jusqu'à l'étape six à l'aide des solvants : ethyl ether, methylene chloride, n-propanol, ethanol, methanol et dioxane respectivement. Par conséquent, six fractions de lignine ont été récupérées à la fin de l'expérience. L'étude montre ainsi la possibilité de réaliser un clair fractionnement de la lignine en fonction de son poids moléculaire. Des poids moléculaires de 650, 1140, 2550, 2900, 4200 et 7800 ont été enregistrés de la première fraction jusqu'à la sixième fraction respectivement. En plus, une très haute homogénéité a été observée dans les différentes fractions de lignine obtenues. La polydispersité est de 1, 1.1, 1.5, 1.5, 1.6 et 1.6 pour la 1<sup>ère</sup>, 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup>, 5<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> fraction respectivement.

## 2.4 Furfural

Le furfural ou le furaldéhyde est un composé aromatique qui appartient à la famille des aldéhydes (Figure 9). Sa formule chimique est  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ . Sa masse moléculaire est de 96 g/mole. Le furfural est un composé huileux sans odeur, mais son exposition à l'air le rend jaune (Morin, 2008).

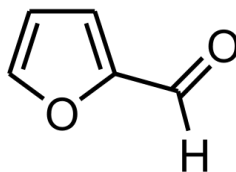


Figure 9: Structure de Furfural.

Grâce à sa grande utilité et ses diverses applications, le furfural est un produit chimique très important. En plus de son utilisation dans les raffineries de pétrole comme un solvant pour

séparer les produits saturés des produits insaturés (Morin, 2008), le furfural constitue la plateforme de synthèse d'une grande série de produits chimiques (Figure 10). Par conséquent, il est de plus en plus demandé dans d'autres industries tels que les industries pharmaceutiques, agrochimiques et les industries de plastiques (Dias et al., 2006). Le furfural peut aussi être utilisé afin de synthétiser des biocarburants de deuxième génération comme le méthylfurane, aussi, pour produire le MTHF (méthyltetrahydrofurane) qui est un des plus importants constituants des carburants séries-P (P-series fuels) (un mélange de l'éthanol, de méthyltetrahydrofurane, de pentanes et du butane) à haut indice d'octane (Chheda, Roman-Leashkov, & Dumesic, 2007; Weingarten, Cho, Conner, & Huter, 2010).

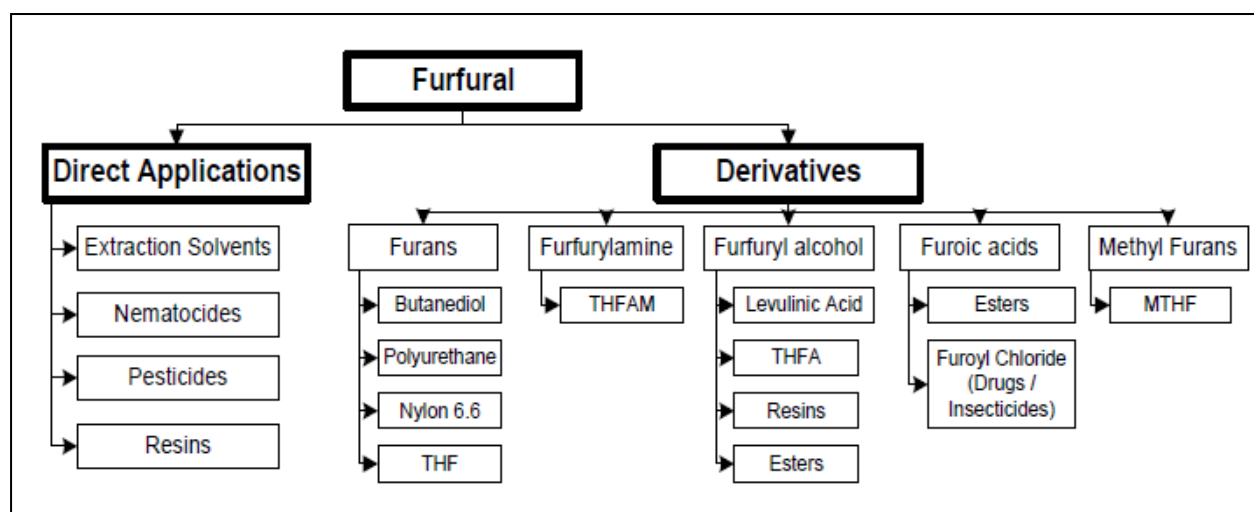
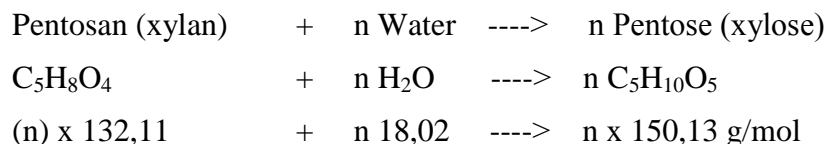


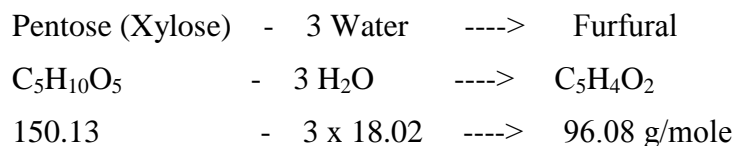
Figure 10: Quelques applications potentielles et produits chimiques à base de furfural (Ajao, 2014).

Présentement, il n'existe pas de voies de synthèse chimique pour la production de furfural. Il est produit exclusivement à partir de la biomasse lignocellulosique par déshydratation des pentoses (Mamman et al., 2008 ; Avignon, Jaeggli, Steinmueller, & Steiner, 1990; Quin, 1991; Brovenko & Gusel'nikova, 1993; Vedernikov, 1995; Efremov, 1995).

La production de furfural à partir des hémicelluloses est effectuée en deux étapes principales. La première étape est l'hydrolyse qui permet de convertir les pentosanes (polymères) en pentoses (oligomères et monomères) susceptibles d'être convertis en furfural. Selon Zeitsch (2000), la stœchiométrie de l'hydrolyse des pentosanes en pentoses peut être représentée comme suite :



La deuxième étape est la déshydratation durant laquelle trois molécules d'eau sont éliminées à partir du pentose (xylose) pour permettre la transformation en furfural. La stœchiométrie de la déshydratation est présentée comme suite (Zeitsch, 2000) :



(Rendement théorique:  $96,08/150,13=63,99\%$ )

Les procédés industriels pour la production du furfural sont basés sur l'utilisation des réacteurs en batch ou en continu dans lesquels la biomasse est traitée avec de l'acide pour convertir la fraction hémicellulosique en pentoses qui sont par la suite convertis en furfural (Mamman et al., 2008). Le mélange de la matière lignocellulosique avec une solution aqueuse d'acide minéral est fait sous une température constante en injectant de la vapeur. Le furfural est ainsi produit et extrait de la phase aqueuse et récupéré par la suite par une série de distillateurs (Mamman et al., 2008).

La Figure 11 représente l'approche traditionnelle utilisée pour la production et la purification du furfural.

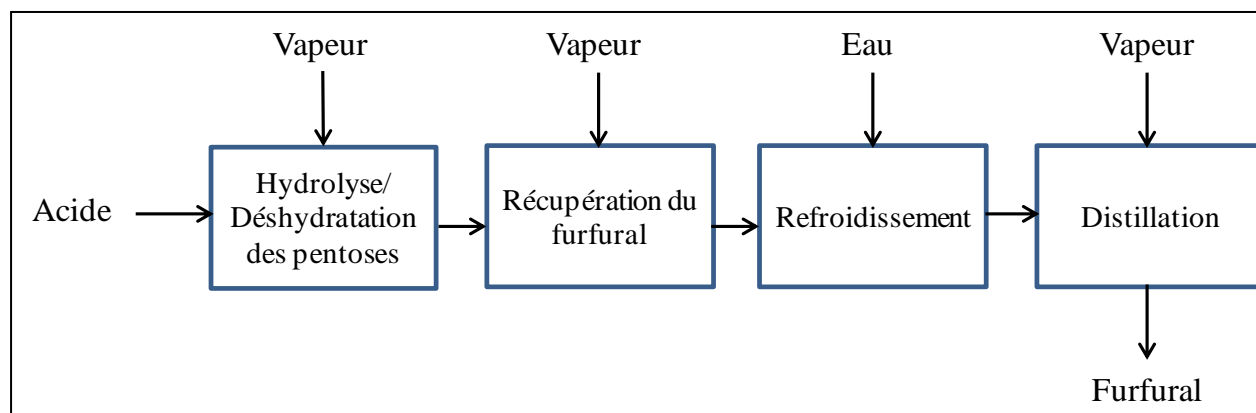


Figure 11: L'approche classique pour produire le furfural.

Les réacteurs industriels pour la production du furfural sont chauffés habituellement en injectant de la vapeur. Dans la plupart des procédés, on fixe la température de réaction entre 153 et 184°C

(Dias et al., 2010). Ces valeurs de température sont insuffisantes pour bouillir la solution lignocellulosique (un mélange de biomasse et d'acide). Par conséquent, la majorité du furfural produit reste piégée dans la phase aqueuse (Zeitsch, 2000). Ceci provoque l'apparition de produits indésirables suite à des réactions secondaires (qui sont responsables de la baisse du rendement) telles que les réactions de condensation et de résinification (Figure 12). Ces réactions dépendent beaucoup du temps de résidence du furfural dans la solution et ne peuvent avoir lieu que dans la phase aqueuse (Zeitsch, 2000). Ainsi, plus le temps de résidence est important, plus la probabilité d'avoir des réactions secondaires augmente, ce qui explique l'obtention de faible rendement dans les procédés industriels de la production du furfural (Zeitsch, 2000). La Figure 12 montre les réactions secondaires qui peuvent avoir lieu durant la déshydratation/conversion du xylose en furfural.

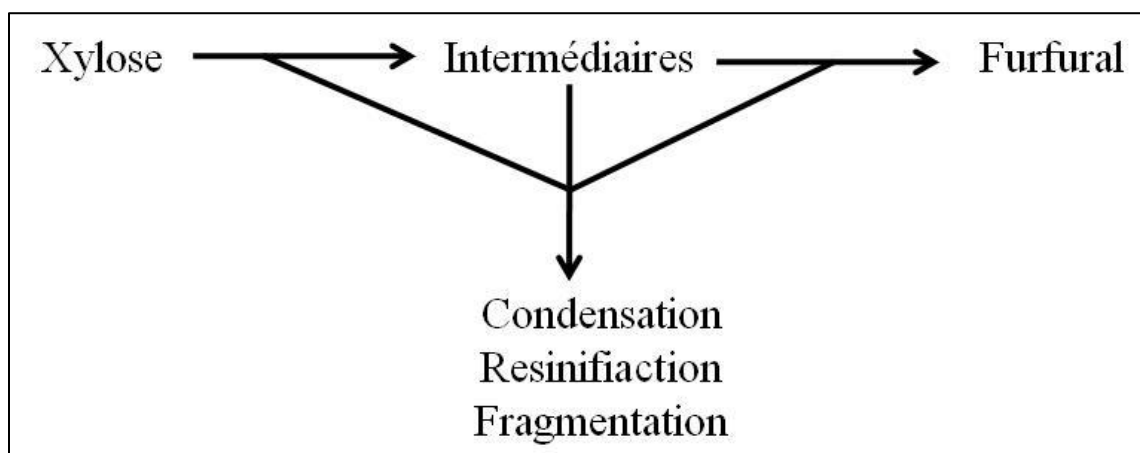


Figure 12: Les réactions secondaires susceptibles d'avoir lieu durant la conversion du xylose en furfural.

*Note : Tous les rendements de furfural mentionnés dans le reste de ce rapport sont des rendements molaires.*

#### 2.4.1 Les procédés industriels de production du furfural

Les procédés industriels de production du furfural présentent un rendement autour de 50%. Dans la littérature, on trouve deux types d'approches pour produire le furfural. Dans la première approche, la dépolymérisation (l'hydrolyse) des pentosanes en pentoses et la déshydratation/conversion de ces derniers en furfural se produisent simultanément. Cette approche est la plus utilisée pour produire le furfural. Le résidu obtenu est utilisé pour la

production de la vapeur (Pajtik & Ladomersky, 1989). Dans la deuxième approche, la dépolymérisation des pentosanes et la déshydratation/conversion des pentoses en furfural se produisent dans deux recteurs séparés. L'avantage de la deuxième approche dans laquelle la production se fait en deux phases réside dans le fait que la masse lignocellulosique résiduelle est moins dégradée et peut être convertie, dans une étape ultérieure, en autres produits chimiques (glucose, éthanol, phénols etc).

#### **2.4.1.1 Procédé de QUAKER OATS**

Il s'agit du plus ancien procédé. Il a été créé aux États-Unis en 1921. C'est un procédé en mode batch, réalisé en une seule phase. Son principe consiste à mélanger la matière première avec de l'acide sulfurique (6%) dans un réacteur batch (Zeitsch, 2000; Comer, 2008). Le mélange est chauffé par la suite à 153°C pendant 5h à l'aide de la vapeur afin d'hydrolyser les pentosanes présents dans la biomasse et de les convertir en pentoses, puis en furfural (Dashtban, Gilbert, & Fatehi, 2012).

Bien que le procédé soit de grande simplicité, il présente des inconvénients majeurs dont les plus importants sont:

- faible rendement (moins de 50%),
- long temps de résidence (5h),
- pertes d'environ 10% de furfural dans le résidu (représente 16% de furfural total produit),
- utilisation d'un acide relativement concentré (6% d'acide sulfurique) et une grande quantité de vapeur (Zeitsch, 2000; Comer, 2008).

#### **2.4.1.2 Procédé Westpro-modifié Huaxia (procédé utilisé en Chine)**

C'est un procédé basé sur l'utilisation de deux étapes (prétraitement et deshydratation). Le prétraitement consiste à broyer la matière première (épis de maïs) pour obtenir des tailles de particules comprises entre 3 et 10 mm et à les mettre en suspension dans l'acide sulfurique (1,5 kg d'acide sulfurique par 100 kg de phase liquide) (Zeitsch, 2000). Dans l'étape de deshydratation, la matière première prétraitée est introduite dans des réacteurs en acier. Ensuite, 1.0 à 1.5 t/h de vapeur est introduite à travers la matière première du bas vers le haut du réacteur pendant 4 à 5h (Zeitsch, 2000; Mamman et al., 2008). Le furfural formé est extrait avec de la vapeur. La vapeur ainsi saturée en furfural est filtrée pour éliminer les particules solides, puis condensée par

refroidissement à 60°C. La solution de furfural condensée est soumise à une distillation azéotropique (Mamman et al., 2008 ; David, 2005). Ainsi, le condensat se sépare en deux phases:

- la phase supérieure contient de l'eau, elle est chauffée par reflux;
- la phase inférieure contient du furfural, elle est raffinée par distillation azéotropique.

La distillation azéotropique permet d'assurer un rendement de 98.5 à 99.5 % et une pureté du furfural de 98.5 à 99.0 % (Win, 2005). Ce procédé a pratiquement les mêmes inconvénients que le procédé de QUAKER OATS puisqu'il donne aussi un rendement de 50%, nécessite un temps de réaction assez long et une grande quantité de vapeur.

Pour mieux comprendre le problème lié au rendement de conversion des pentoses en furfural, il faut faire appel à la méthode utilisée en chimie analytique. En effet, pour déterminer la quantité des pentosanes ou des pentoses dans une solution, la méthode de conversion de ces derniers en furfural est habituellement utilisée. Il a été démontré que cette méthode permet d'atteindre le rendement de 100% en furfural (Zeitsch, 2000; Zeitsch, 2004). Dans les procédés analytiques, les pentosanes ou les pentoses sont traités, sous pression atmosphérique, dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl, 12%) saturée en chlorure de sodium (NaCl) (Zeitsch, 2000; Zeitsch, 2004). Le système est chauffé à 110°C (température d'ébullition du mélange réactionnel) pour maintenir le milieu réactionnel en ébullition permanente. Un petit débit de vapeur d'eau est envoyé dans la solution afin d'entraîner avec lui la vapeur produite (Zeitsch, 2000; Zeitsch, 2004).

En revanche, dans les procédés industriels, les réacteurs sont chauffés à l'aide de la vapeur (Zeitsch, 2000; Zeitsch, 2004). En traversant la matière première, la vapeur permet de chauffer le milieu réactionnel et entraîner en même temps le furfural produit.

Comparativement au procédé analytique, l'énergie apportée par la vapeur dans les procédés industriels est incapable d'amener le milieu réactionnel au point d'ébullition puisque la présence de pentoses augmente le point d'ébullition) (Zeitsch, 2000 ; Zeitsch, 2004). Par conséquent, dans le procédé analytique, le furfural est retiré de la phase liquide aussitôt qu'il est produit et entraîné dans la phase vapeur qui est par la suite rapidement refroidie en évitant les pertes dues aux réactions secondaires, ce qui permet d'obtenir un rendement de 100%. Dans les procédés industriels, le furfural généré reste piégé à l'intérieur de la phase liquide, les molécules de furfural aux sévères conditions de réaction (température et acidité élevées) peuvent provoquer l'apparition

des réactions secondaires qui causent des pertes éventuelles dans la phase liquide chaude, ce qui explique le faible rendement obtenu dans les procédés industriels (55%)<sup>12</sup>.

Généralement, les procédés de production du furfural ne répondent pas bien au concept de la bio-raffinerie. L'utilisation de la biomasse pour produire seulement du furfural à partir des pentosanes (hémicelluloses) avec des pertes immenses d'hexoses (cellulose) représente une mauvaise gestion de la biomasse. Ainsi, les sucres à six carbones sont des sources pour la production de produits chimiques de haute valeur ajoutée tels que l'hydroxyméthylfurfural (HMF), l'acide lévulinique, l'éthanol et même pour la production de la pâte cellulosique (Mandalika & Runge, 2012)

Aujourd'hui, plus de 90 % de la production mondiale du furfural vient de la Chine, de l'Afrique du Sud et de la République dominicaine, mais la technologie n'a pas changé significativement depuis les 90 dernières années. La production industrielle du furfural repose largement sur la déshydratation de la biomasse riche en pentosanes avec des rendements typiques d'environ 50 % (Mamman, 2008). Le faible coût de la matière première et la main d'œuvre sont les raisons principales pour lesquelles ce procédé est encore économiquement viable (Mandalika & Runge, 2012).

Pour améliorer le rendement en furfural produit à partir du xylose et des biomasses contenant des pentosanes, différentes approches ont été proposées. Bien évidemment, elles se concentrent sur le développement des moyens permettant de réduire les pertes liées aux réactions secondaires (Mandalika & Runge, 2012).

## **2.4.2 Utilisation d'un catalyseur acide dans un milieu aqueux**

### **2.4.2.1 Acide de Bronsted**

C'est une méthode qui consiste à ajouter à la matière première un catalyseur acide afin de la convertir en furfural dans un milieu aqueux. Dans ce type de systèmes, des acides minéraux (acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) et acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )) ou bien des acides organiques (acide formique ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ) et acide maléique ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ )) sont utilisés. Les

---

<sup>12</sup> <http://www.dalinyebo.com/technology/suprayield> (consulté le 25/02/2014).

conditions opératoires comme la température, la concentration d'acide, la concentration et le type de la matière première et le temps de réaction ont été aussi étudiés.

Dans ce contexte, plusieurs études ont été effectuées sur la production de furfural à partir de la matière lignocellulosique en présence d'un acide minéral comme l'acide chlorhydrique (Herrera, Tellez-Luis, Gonzalez-Cabriaes, Ramirez, & Varquez, 2003, 2004; Lavarack, Griffin, & Rodman, 2002), l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) (Rodriguez-Chong, Ramirez, Garrote, & Vazquez, 2004), l'acide sulfurique (Yat, Berger, & Shonnard, 2008; Rahman, Choudhury, & Ahmad, 2006; Aguilar, Ramirez, Garrote, & Vazquez, 2002; Montane, Salvado, Torras, & Frriol, 2002), et l'acide phosphorique (Lenihan et al., 2010; Vazquez, Olivia, Tellez-Luis, & Ramirez, 2007; Gamez, Gonzalez-Cabriaes, Ramirez, Carrote, & Varquez, 2006).

La formation du furfural a été étudiée en utilisant « *les nervures centrales de palmiers* » (contient 14.5 wt% de pentosan) comme matière première et l'acide sulfurique comme catalyseur (Bamufleh, Alhamed, & Daous, 2013). Les résultats montrent qu'un rendement maximal de 34% a été atteint à 120°C, après 150 min de réaction et avec une concentration d'acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) de 15%. L'augmentation de la température à 140 °C permet d'obtenir un rendement de 53 % après seulement 30 min de réaction. Cependant, au-delà de cette température, la concentration du furfural commence à chuter rapidement pour atteindre des valeurs inférieures à celles observées à basses températures (100°C et 120°C). Ceci indique que le taux de perte de furfural (réactions secondaires) devient plus élevé que son taux de formation (Bamufleh et al., 2013).

Mandalika & Runge (2012) ont étudié la production du furfural en deux étapes à partir de quatre matières premières. Premièrement, ils ont extrait les hémicelluloses en utilisant de l'eau chaude à 170 °C. La concentration des solutions de pentosanes ainsi obtenues a été ajustée à 5.01 g/L. Toutes les réactions de déshydratation ont été réalisées à 168.5 °C en présence d'acide sulfurique (1.6% en masse de la solution). Les rendements obtenus étaient de 94.4%, 93.5 %, 87.7 %, 85.1 % pour le miscanthus, le panic raide, le peuplier hybride et la canne de maïs, respectivement. En termes de rendement, cette approche semble prometteuse. Cependant, les concentrations de pentoses étaient faibles (0.5%) et l'acide sulfurique utilisé est relativement concentré (1.6%).

Dans la même étude, d'autres essais ont été réalisés sur des solutions de xylose plus concentrées (17.6%) et en présence de 10% de NaCl. Ces études montrent des rendements de 58% alors qu'ils



ne dépassaient pas 42% en absence de NaCl. Le problème majeur que pose cette approche à l'échelle industrielle serait la corrosion due à l'utilisation de NaCl.

Yemis et Mazza (2011), ont étudié la conversion du xylose et du xylane en furfural à l'aide d'un catalyseur acide et de micro-ondes. Différentes conditions opératoires ont été sélectionnées (température : 140 à 190 °C; temps de réactions; 1 à 30 min; rapport solide:liquide de 1:5 à 1:200; pH : 0.13 à 2). Les résultats montrent que les meilleurs rendements ont été obtenus sous les conditions opératoires suivantes: une température de 180 °C; un rapport solide: liquide de 1:200 ; un temps de réaction de 20 min et un pH de 1.12. Dans cette étude, l'effet de différents acides de Bronsted (acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide phosphorique, acide nitrique, acide acétique et acide formique) et différentes sources de matière première (paille de blé, paille de triticale, et anas de lin) sur le rendement de conversion du xylose et du xylane a également été évalué. Il apparaît que l'acide chlorhydrique est le plus efficace parmi tous les autres catalyseurs étudiés. Les rendements ainsi obtenus étaient de 48.4%, 45.7%, et 72.1%, pour la paille de blé, la paille de triticale et les anas de lin, respectivement.

À cause du degré de corrosion élevé et des dangers liés aux acides minéraux utilisés, plusieurs chercheurs se sont orientés vers les acides organiques (comme catalyseurs) pour produire le furfural. L'acide formique, l'acide acétique et l'acide maléique ont attiré plus d'attention grâce à leur faible degré de corrosion. Dans ce contexte, Yang (2012a) a étudié la possibilité de déshydrater le xylose en furfural à l'aide de l'acide formique comme catalyseur. L'auteur rapporte l'obtention d'un rendement de 74% à 180°C en présence d'une concentration initiale de 40 g/L de xylose et 10 g/L d'acide formique. Kim, Lui, Abu-Omar et Mosier (2012) rapportent l'obtention d'un rendement de 67% à 200°C en présence de 10 g/L de xylose pur et 0.25 M d'acide maléique.

L'utilisation d'acides organiques représente une bonne alternative. Cependant, leur efficacité ne répond pas encore aux attentes. En effet, une quantité importante d'acide doit être ajoutée afin d'obtenir un rendement acceptable (10 g/L dans le cas de l'acide formique et 0.25 M dans le cas de l'acide maléique). La concentration de xylose ne doit pas être trop élevée (10 g/L dans le cas de l'acide maléique). En plus, les pertes qui peuvent être assez considérables durant les étapes de séparation et de purification pourraient rendre la méthode plus coûteuse.

En se basant sur les études citées en haut, il apparait que l'acide chlorhydrique est le meilleur choix pour produire le furfural suivi par l'acide sulfurique. Cependant, à cause de son effet corrosif, l'acide chlorhydrique n'est pas accepté dans les usines de pâtes et papiers. Ainsi, l'acide sulfurique reste un bon choix pour la production de furfural à partir de la matière lignocellulosique au niveau industriel. L'acide maléique et l'acide formique ont présenté eux aussi des rendements importants dans plusieurs recherches. Cependant, leur application nécessite des quantités considérables, en plus de l'application des conditions extrêmes comme l'utilisation d'une faible concentration en matière première, ce qui rendrait le procédé très coûteux.

En conclusion, l'utilisation des catalyseurs acides en milieux aqueux ne répond toujours pas aux attentes industrielles à l'heure actuelle pour les raisons suivantes:

- La matière première utilisée est généralement trop diluée;
- La concentration de l'acide utilisée est relativement élevée;
- Le furfural produit reste toujours piégé dans le milieu réactionnel.

#### **2.4.2.2 Utilisation des halogènes**

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à la production de furfural à partir de la biomasse en utilisant des chlorure de métaux (Mao, Zhang, Gao, & Li, 2013 ; Yang, Hu, & Abu-Omar, 2012b; Xing, Qi, & Huber, 2011 ; Binder, Blank, Cefali, & Raines, 2010 ; Enslow & Bell., 2015) puisque les ions chlorures améliorent significativement le rendement de la production du furfural.

Rong et al. (2012) se sont interrogés sur l'effet du chlorure de sodium NaCl et du trichlorure de fer ( $\text{FeCl}_3$ ) sur le rendement en furfural dans un système bi-phasique à partir du xylose. Les auteurs ont montré que la concentration et le type du sel affectent directement le rendement en furfural. Ce dernier augmente en parallèle avec la concentration de NaCl. Ainsi, sous les mêmes conditions, il a été démontré que la présence de  $\text{FeCl}_3$  permet d'obtenir un rendement supérieur à celui obtenu en présence de NaCl. Les auteurs ont conclu que l'addition des sels à un système aqueux peut apporter des changements sur ses molécules en les attirant ou en les orientant, ou par les interactions des ions de ces sels avec le soluté; par conséquent, les ions chlorures peuvent contribuer significativement dans la chimie de la réaction de production de furfural à partir du xylose.

Marcotullio & De Jong (2011) ont étudié la cinétique de conversion du D-xylose catalysée par un acide. Le but était d'améliorer le rendement par l'addition des halogénures comme les ions chlorures, bromures et iodures. Les résultats de cette étude montrent que la présence d'halogénures métalliques dans une solution acide de xylose améliore la cinétique de la réaction en favorisant la formation de la structure 1,2-ènediol et par conséquent, la formation du furfural. En présence de NaCl à 5% (en masse) dans du HCl 0.05 M, les auteurs ont obtenu un rendement maximal de furfural de 81.3 %.

Dans une autre étude, Mandalika & Runge (2012) rapportent que l'addition de sel facilite la réaction de formation du furfural et entraîne une augmentation du rendement, éventuellement via la promotion de la forme 1,2-ènediol du sucre. En utilisant des concentrations de xylose de 17.6 % en masse, un rendement maximal de 58 % a été obtenu en présence de 100 g/L de chlorure, tandis que le rendement qui a été obtenu sous des conditions similaires mais en absence de sel était de seulement 41 %, ce qui démontre, selon les auteurs, l'effet favorable d'halogénures de métaux sur les rendements du furfural (Mandalika & Runge, 2012).

Biender et al. (2010) et Yang et al. (2012b), ont démontré que l'utilisation des ions chlorures permet d'orienter le mécanisme réactionnel vers l'isomérisation du xylose en xylulose qui se convertit à son tour en furfural. Dans leur étude, ils ont suggéré que la déshydratation du xylulose pourrait être une voie plus sélective à la formation du furfural par rapport à la déshydratation du xylose, ce qui explique l'obtention d'un rendement assez élevé comparativement au contrôle dont les ions chlorures n'ont pas été ajoutés (Biender et al., 2010 ; Yang et al., 2012b).

Xing et al. (2011) rapportent que le rendement de la production du furfural est fortement lié à la quantité du NaCl ajoutée dans la phase aqueuse. En effet, le rendement augmente en fonction de la concentration du NaCl puisque le rendement atteint son maximum lorsque la solution est saturée en NaCl. Ceci est dû, selon les auteurs, à la solubilité du furfural dans l'eau puisque cette dernière diminue de 8.4 à 3.9, puis à 1.9 g/100 mL quand la concentration du chlorure de sodium passe de 0 à 16, puis à 26 %, respectivement. Par conséquent, en diminuant la quantité du furfural dans la phase aqueuse, son extraction dans la phase organique est améliorée.

Un rendement de production de furfural de 68% a été obtenu par Mao, Zhang, Gao, et Li (2012) à partir d'épis de maïs. En effet, leur idée est basée sur l'utilisation d'un système monophasique qui contient le trichlorure de fer ( $\text{FeCl}_3$ ) et l'acide acétique. Un rendement un peu plus élevé

(72%) a été obtenu par le même groupe en 2013 dans de meilleures conditions en utilisant un mélange de  $\text{FeCl}_3$ , d'eau de mer et d'acide acétique. Contrairement à ce qui a été mentionné ci-haut, les auteurs rapportent que l'augmentation de la concentration du  $\text{FeCl}_3$  favorise la formation de furfural. Cependant, une addition excessive de ce composé provoque un contre effet en causant des pertes supplémentaires de furfural. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par Liu et Wyman (2006). Ces derniers concluent que l'effet du  $\text{FeCl}_3$  ne s'arrête pas juste à la catalyse du xylose en furfural mais il se prolonge pour accélérer la perte du furfural formé, via des réactions de résinification et de condensation. En plus, Mao et al. (2012) rapportent dans leurs travaux que le rendement relativement faible qui est généralement obtenu au niveau industriel n'est pas dû seulement à la perte du furfural, qui est causée habituellement par les réactions secondaires, mais aussi à la faible hydrolyse de la matières ligno-cellulosique. En effet, les auteurs rapportent que la production des particules ligno-cellulosiques de petite taille nécessite une grande quantité d'énergie, la raison pour laquelle des granules de 1 à 2 cm sont généralement produites dans les usines de production de furfural (elles ne sont pas assez petites). Ainsi, l'utilisation de l'acide acétique et du chlorure de fer ( $\text{FeCl}_3$ ) permet de détruire la matière ligno-cellulosique (épi de maïs) en particules de petite taille durant l'étape d'hydrolyse (Mao et al., 2012). L'augmentation de la concentration d'acide acétique et de chlorure de sodium diminue davantage la taille des particules et augmente leur porosité (Mao et al., 2012). Ceci contribue à une dissolution plus importante du xylan, une distribution plus homogène des catalyseurs ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) dans le milieu réactionnel et une augmentation de la surface spécifique des granules lignocellulosiques, ce qui, par conséquent, favorise le transfert de chaleur et de masse et la récupération du furfural par entraînement à la vapeur (Mao et al., 2012) et améliore le rendement.

L'utilisation des halogènes a montré son effet positif sur l'amélioration du rendement de furfural dans plusieurs recherches. Cependant, ces produits ne sont pas encore acceptés dans les usines de pâtes et papiers puisqu'ils ne sont pas compatibles avec leurs procédés.

### **2.4.3 Utilisation d'un catalyseur acide dans un système bi-phasique**

Dans ce système, le furfural est produit dans une phase aqueuse et transféré simultanément vers une phase organique (Dashtban et al., 2012; Cai, Zhang, Kumar, & Wyman, 2014). Dans ce cas, le milieu réactionnel (phase aqueuse) ne contient qu'une quantité limitée de furfural parce que ce

dernier, une fois formé, est transféré spontanément vers l'autre phase. Puisque le furfural est capturé dans la phase organique, il est protégé contre l'attaque des ions hydronium, ce qui évite la formation des produits de dégradation et améliore le rendement de la production de furfural (Dashtban et al., 2012; Cai et al., 2014).

La phase aqueuse contient généralement: 1) de l'eau ou un mélange d'eau et de diméthylsulphoxide (DMSO) et 2) un acide (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>...) (Dashtban et al., 2012). La phase organique est constituée généralement d'un mélange de solvants organiques qui ont une affinité considérable pour l'absorption de furfural comme le méthylisobutylcétone (MIBK), le MIBK-2-butanol, le tétrahydrofuran (THF) ou le dichlorométhane (DCM) (Rinaldi & Schuth, 2009).

Xing et al. (2011) ont étudié la production de furfural à partir de bois feuillus. Dans cette étude, des copeaux du bois (constitués d'un mélange des espèces suivantes: érable, hêtre, bouleau, peuplier et tremble) ont été initialement pré-hydrolysés à 160°C dans un réacteur contenant de l'eau chaude afin d'extraire les hémicelluloses. Les hémicelluloses ainsi obtenues sont utilisées pour produire le furfural dans un réacteur bi-phasique. Dans une première étape qui s'appelle l'hydrolyse (à 130°C pendant 30 min de réaction, le pH du milieu réactionnel est ajusté à 1 à l'aide d'acide sulfurique), les hémicelluloses extraites sont converties en monomères qui sont à leur tour convertis dans une deuxième étape (bi-phasique) à 200°C en furfural. La phase aqueuse est un mélange d'acide dilué (0.44M de HCl) et de NaCl (5-20g/100g d'hémicelluloses), alors que la phase organique est une solution de tétrahydrofuran (THF). Cette approche a permis d'atteindre un rendement d'environ 90% (Xing et al., 2011).

Vom Stein, Grande, Leitner et Dominguez de Maria (2011) ont pu atteindre un rendement de production de furfural de 71% à partir des solutions synthétiques de xylose en utilisant le trichlorure de fer (FeCl<sub>3</sub>) dans un système bi-phasique contenant 2M de tétrahydrofuran. Ce système a permis d'éviter des pertes considérables de furfural. Cependant, une quantité importante de chlorure de sodium (20%) était nécessaire pour atteindre ce rendement (71%). Les auteurs rapportent que l'utilisation d'hydrolysats d'hêtre à la place du xylose a pour effet de baisser le rendement jusqu'à 37%.

En 2010, Weingarten et al. ont utilisé un système bi-phasique constitué d'eau et de méthylisobutylcétone (MIBK), en utilisant un réacteur à micro-ondes. Le furfural provenant de la déshydratation du D-xylose en utilisant du HCl dans la phase aqueuse a été transféré de façon

sélective dans la phase organique, ce qui a réduit les pertes de réaction et la formation des humines. Des expériences similaires ont été réalisées en utilisant des hydrolysats d'eau chaude et de THF comme phase organique (en présence de NaCl pour saturer les hémicelluloses) et ont montré qu'il est possible d'atteindre des rendements en furfural de 92%.

Beaucoup d'autres études ont été effectuées sur la production de furfural dans un système bi-phasique. Le Tableau 4 résume quelques études importantes dans le cadre de cette technologie.

Tableau 4: Quelques études sur la production du furfural dans un système bi-phasique (une phase aqueuse + une phase organique).

Méthode	Matière première	Conditions	Rendement	Référence
ACETOCELL (acide)	FORMACELL mise en pâte	acide acétique et formique 165°C, 0,1% HCl	47%	Lehnen et al., 2001
2 étapes/ système bi-phasique	hémicelluloses du bois	0,44M HCl, 5à 20g NaCl/100g hémicelluloses, 110 à 200°C, THF (phase organique)	90%	Xing et al., 2011
système bi- phasique	xylose 10%	150 ml toluène, 10 ml solution aqueuse (10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2.4g NaCl), 5h de réaction	83%	Rong et al., 2012
système bi- phasique	xylane, xylose, fructose....10-30%	eau+dimethyl sulphoxide (DMSO), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MIBK-2-butanol	76%	Chheda et al., 2007
système biphasique	xylose 10%	170°C, MIBK(methyl isobutyl ketone) 1:1, 0,1M HCl	85%	Weingarten et al., 2010

En général, la présence d'acide, de sel et l'utilisation de deux phases (la phase aqueuse et la phase organique) dans un seul processus est difficile sur le plan opérationnel. En outre, le solvant, l'acide et le sel doivent être récupérés pour obtenir un procédé économiquement viable

(Dashtaban et al., 2012). Donc, ce processus de récupération pourrait être fait à l'échelle de laboratoire, mais serait complexe et coûteux à l'échelle industrielle (Dashtaban et al., 2012).

#### **2.4.4 Utilisation d'un catalyseur solide dans un milieu aqueux**

C'est une méthode qui est basée sur l'utilisation des catalyseurs solides comme les oxydes métalliques (exemple: ZnO, TiO<sub>2</sub>,...) ou un mélange des catalyseurs solides et liquides (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl...). Plusieurs chercheurs (Moreau, Durand, Peyron, Duhamet, & Rivalier, 1998; Dias et al., 2005; Dias et al., 2006; ....) ont essayé cette approche puisqu'il est facile de séparer les catalyseurs du reste du milieu réactionnel (par une simple filtration). Ceci pourrait réduire significativement les coûts liés à la production de furfural à l'échelle industrielle (Rinaldi & Schuth, 2009) et permettrait de diminuer les effets négatifs sur l'environnement parce que les acides solides sont récupérables et réutilisables.

Cependant, malgré les avantages cités en haut, cette approche présente des inconvénients majeurs tel que:

- un temps élevé d'opération,
- un faible rendement,
- l'apparition des réactions secondaires puisque le furfural reste dans la phase aqueuse jusqu'à la fin de la réaction,
- l'effet de la nature de la matière première utilisée (dans la majorité des cas les chercheurs utilisent le xylose, ce qui veut dire que les résultats obtenus peuvent être non représentatifs dans le cas de la production de furfural à partir des produits lignocellulosiques).

#### **2.4.5 Utilisation d'un catalyseur solide dans un système bi-phasique**

Comme dans le cas des acides minéraux, plusieurs études se sont concentrées sur l'utilisation des acides solides dans un système bi-phasique.

Dans ce contexte, Moreau et al. (1998) ont étudié l'utilisation d'un système bi-phasique constitué de l'eau et du MIBK ou du toluène (1:3, v:v) pour la conversion du xylose commercial en furfural à 170°C. L'utilisation de 0.5% de H-mordenite (un type de zéolites) dans le système permet d'avoir un taux de conversion de xylose de 66% et un rendement en furfural de 63%.

Ainsi, cette méthode présente un faible taux de conversion et nécessite des quantités importantes de solvants. A grande échelle, ceci cause des problèmes majeurs du point de vue économique, sanitaire et environnemental.

Lessard, Morin, Wehrung, Margnin et Chornet (2010) rapportent l'obtention d'un rendement de 98 % en furfural par déshydratation du xylose en utilisant la mordénite comme catalyseur et le toluène comme solvant. Le système utilisé est un réacteur à écoulement piston à 260 °C et à 55 atm. Les auteurs ont réussi à avoir une grande sélectivité (98 %) mais avec le temps, les catalyseurs perdent un certain degré de leur activité.

Dans une autre étude, Dias et al. (2005b), ont étudié l'effet de  $H_3PW_{12}O_{40}$  (PW) sur la production de furfural. Les résultats montrent qu'en absence de catalyseur, le système mono-phasique (eau + 3wt% xylose commercial) ne permet de convertir que 34% du xylose. Tandis que l'addition de 2% de catalyseur solide (PW), en présence de DMSO comme solvant (à 140°C), augmente la conversion jusqu'à 67%. Dans la même étude, l'utilisation de l'eau/toluène ou eau/MIBK (3:7) comme phase organique permet d'avoir un rendement compris entre 58 et 67%.

Le même groupe de chercheurs (Dias et al., 2006) a obtenu des taux de conversion de 85% et de 90% et des rendements de 46 et 50% lorsqu'ils ont utilisé, respectivement, des catalyseurs solides microporeux (H-AM-11) et mesoporeux (Nb-MCM-41). Dans cette étude, les auteurs ont utilisé un système bi-phasique (eau/toluène 3:7), une température de 160°C et une concentration de xylose de 3%.

Les mêmes chercheurs (Dias et al., 2006) ont démontré qu'en utilisant les mêmes conditions citées en haut (3% de xylose, eau/toluène 3:7), mais en présence de 2% de zéolite microporeuse (SAPO-5, -11 et -40), ils étaient capables de produire le furfural à un rendement d'environ 38% comparativement à seulement 5% dans le cas où ce catalyseur n'était pas utilisé.

La conversion du xylose en furfural a été étudiée aussi par Tuteja, Nishimura et Ebitani (2012) en utilisant une résine échangeuse d'ion sulfonique (Amberlyst 15) en présence du N,N-diméthylformamide (DMF). Dans cette étude, les auteurs proposent la formation de furfural via la déshydratation du xylulose. En effet, il s'agit d'une isomérisation du xylose pour la production de furfural. Dans cette étude, un rendement de 40% a été obtenu à 100°C. Dans une étude similaire, Agirrezabal-Telleri, Larreategui, Requies, Guemez et Arias (2011) ont obtenu un rendement plus faible en utilisant une autre résine échangeuse d'ion (Amberlyst 70) en présence d'un acide



Bronsted. Cependant, l'utilisation du toluène comme agent d'extraction (phase organique) permet d'augmenter le rendement jusqu'à 45%, tandis que l'utilisation de l'azote comme agent d'entraînement (stripping agent) permet d'obtenir un rendement plus élevé avec un pourcentage d'extraction qui peut atteindre jusqu'à 67% (Agirrezabal-Telleri, Requies, Guemez, & Arias, 2012).

Beaucoup d'autres études ont été effectuées dans le cadre de cette approche. Le Tableau 5 résume quelques-unes.

Tableau 5: Production de furfural à l'aide d'un catalyseur solide dans un milieu bi-phasique (acide solide).

Méthode	Matière première	Conditions	Rendement	Références
système bi-phasique	xylose	170°C, eau-toluène (1:3 v:v), 0.5h, H-mordenite 11, (xylose/catalyseur = 0.5)	63%	(Moreau et al., 1998)
système bi-phasique	xylose	140°C, eau-toluène, 24h, MCM-41-SO <sub>3</sub> Hc (catalyseur), (30 mg de xylose et 20 mg de catalyseur, 0.3 ml H <sub>2</sub> O, 0.7 ml toluène)	76%	(Dias et al., 2005a).
système bi-phasique	xylose	140°C, 2% de H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> , 3% xylose, eau-toluène ou eau-MIBK (3:7)	58-67%	(Dias et al., 2005b).
système bi-phasique	xylose	160°C, (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /12%ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15), eau-toluène, 4h	53%	(Shi et al., 2011c)
système bi-phasique	xylose	100°C, 1h, N,N-DMF, Amberlyst-15/Hydrotalcite	37%	(Takagaki et al., 2010)
système bi-phasique	xylose	H-AM-11 et Nb-MCM-41, eau/toluène 3:7, 160°C, xylose de 3%	46 % (H-AM-11) et 50% (MCM-41)	(Dias et al., 2006)
système bi-phasique	xylose	170°C, MCM-41(2g), xylose (3g), eau-butanol (butanol:eau 3:2), 3h	44%	(Zhang et al., 2012)

Présentement, il semble que ce procédé (utilisation d'un catalyseur solide dans un système bi-phasique) est loin d'être facile à commercialiser pour plusieurs raisons :

- Il présente un faible rendement en furfural ;
- La majorité de ces études a été effectuée en utilisant le xylose. Cependant, les résultats peuvent ne pas être représentatifs et peuvent changer si un autre type de matière première est utilisé (zeitisch, 2000);
- Des quantités importantes de solvants et d'acides solides ont été utilisées ce qui peut rendre le procédé très coûteux et poser des problèmes de recyclage des solvants et de régénération des acides puisque plusieurs acides solides perdent leurs activités après juste quelques essais (Dashtban et al., 2012).

L'extraction liquide-liquide pourrait ne pas être le moyen le plus rentable pour produire le furfural à l'échelle industrielle. L'utilisation de solvants pose des problèmes de coûts et nécessite l'installation de systèmes de récupération supplémentaires. En outre, de nombreux solvants industriels sont connus pour être dangereux pour la santé humaine, ainsi, des préoccupations liées à l'inflammabilité et à l'aspect environnemental (en raison de leur traitement) pourraient interdire leur utilisation dans les bio-raffineries modernes (Mandalika & Runge, 2012).

#### **2.4.6 Pré-hydrolysats comme source de production du furfural**

Dans les dernières années, le pré-hydrolysat est devenu le sujet de recherche dans plusieurs études. Cependant, dans la majorité des cas, le grand intérêt a été porté sur la fermentation des sucres en bioéthanol et bio-butanol. Ces études montrent la nécessité d'extraire des produits à haute valeur ajoutée présents dans les pré-hydrolysats (comme le furfural, l'acide acétique, l'acide formique, la lignine....) puisqu'ils agissent comme des inhibiteurs de la réaction de fermentation. Par exemple, très peu d'effort a été mis sur la production de furfural à partir de pré-hydrolysat malgré son intérêt économique et la simplicité de sa production. On ne compte qu'un nombre très limité d'articles qui se sont intéressés à la production de furfural à partir du pré-hydrolysat dont la majorité ont été publiés dans les trois dernières années.

En 2015, Kaur et Ni ont testé l'utilisation du système monophasique et du système bi-phasique pour produire le furfural. Le pré-hydrolysat a été concentré trois fois avant d'être utilisé pour générer le furfural. Pour le système monophasique, deux séries d'expériences ont été réalisées : la

première à 190 °C pendant 60 min à un pH compris entre 1 et 1.5, tandis que la deuxième à 170 °C pendant 100 min à un pH compris entre 1 et 1.5. Le rendement maximal était de 32%. Il a été obtenu après 100 min de réaction à pH=1.5 et 170°C. Ce rendement est largement inférieur à ce qui peut être obtenu au niveau industriel (50%). Ce résultat montre clairement l'effet négatif de la présence du furfural dans le milieu réactionnel sur le rendement. En effet, au niveau industriel, l'injection de la vapeur à travers le milieu réactionnel, en plus d'augmenter la température du milieu réactionnel, permet de transporter une quantité de furfural qui y est piégé, diminuant ainsi le taux des réactions secondaires.

En ce qui concerne le système bi-phasique, le methyl isobutyl ketone (MIBK) a été utilisé comme phase organique avec un rapport 1:1 pour la phase aqueuse (pré-hydrolysats concentrés). Toutes les expériences ont été réalisées à une température de 170 °C pendant 100 min et à un pH compris entre 1 et 1.5. Un rendement maximal de 65% a été obtenu à pH =1.5.

La production de furfural à partir du pré-hydrolysats a été également étudiée par un autre groupe de recherche. En 2013, Liu et ses co-auteurs (Liu, Hu, Jahan, & Ni, 2013) ont développé une approche pour la production du furfural et de l'acide acétique à partir du pré-hydrolysats. Comme dans l'étude précédente, une comparaison entre un système monophasique et un autre bi-phasique a été effectuée. Dans le système monophasique, l'étude est portée sur l'effet de la température, de l'acide et du temps de réaction sur le rendement en furfural. Dans cette étude, l'auteur rapporte qu'en utilisant des solutions synthétiques de xylose, des rendements de 26% et 17.7% ont été obtenus avec l'acide acétique et l'acide sulfurique respectivement. Cependant, en utilisant du pré-hydrolysats, un rendement maximal de 32.8% a été obtenu à 170°C après 100 min de réaction. Ces résultats sont attendus. En effet, si le furfural n'est pas extrait du milieu réactionnel, il peut réagir avec lui-même, avec le xylose non converti ou bien avec les molécules intermédiaires, ce qui aboutit à l'obtention d'un faible rendement.

L'obtention d'un rendement peu élevé (32.8%) dans le cas du pré-hydrolysats peut être expliquée par le fait que les auteurs n'ont pas pris en considération la présence du furfural dans leur calcul de rendement. Il n'y a aucune mention de la quantité du furfural qui était présent initialement dans le pré-hydrolysats dans les calculs du rendement.

Pour le système bi-phasique, Les auteurs ont obtenu un rendement significativement élevé (60.1%) comparativement au système monophasique en utilisant le MIBK comme phase organique (un rapport de 1:1 avec le pré-hydrolysate, une température de 170°C et un temps de réaction de 100 min). En effet, la phase organique permet d'améliorer le rendement en furfural par ce que ce dernier, une fois produit, il est absorbé par la phase organique pour laquelle il présente plus d'affinité en évitant sa conversion en d'autres molécules suite à des réactions de résinification.

Si on prend en considération l'addition de plusieurs étapes supplémentaires très coûteuses comparativement au procédé industriel (utilisation d'une phase organique qui va demander des investissements importants: des réacteurs, la phase organique, séparation des phases, extraction du furfural à partir de la phase organique, régénération de la phase organique, etc...), une différence de seulement 10% par rapport au rendement industriel (50%) reste très modérée. Ce qui ne justifie pas l'implantation d'un tel procédé.

Le même groupe de recherche a publié une nouvelle étude en 2015 (Liu, Hu, Jahan, & Ni, 2015), dans laquelle il a utilisé le pré-hydrolysate pour produire du furfural. L'objectif de la recherche était d'optimiser les conditions de la production du furfural en variant le temps de réaction, la température et la concentration des sucres à cinq atomes de carbone (C-5). Pour concentrer la solution de pré-hydrolysate et diminuer le taux des réactions secondaires, les auteurs ont utilisé une série de prétraitements pour récupérer l'acide acétique (produit à haute valeur ajoutée), enlever la lignine (la source de certaines réactions secondaires) et pour concentrer les sucres. Lorsque les sucres ont été concentrés de 3.5% à 17.5%, le rendement a baissé de 32,8% à 2.3% (après 100 min de réaction à 170 °C). Cependant, la conversion des sucres C-5 a augmenté de 77% à 93%. Selon les auteurs, ce résultat est dû aux réactions de condensation indésirables qui pourraient avoir lieu entre le furfural, la lignine et les sucres. Lorsque la lignine et l'acide acétique ont été extraits, un rendement de 41.5% de furfural a été obtenu à 180°C, en utilisant 3% d'acide sulfurique et un pré-hydrolysate contenant 11.2% des sucres (7.7% sont des sucres C-5).

Les résultats obtenus dans cette étude montrent qu'une grande partie des réactions de condensation sont dues à la présence de la lignine dans la matière première. Ainsi, l'extraction de la lignine est une étape importante pour augmenter le rendement de la production de furfural à partir de pré-hydrolysate. Cependant, ceci n'est pas suffisant puisque le rendement obtenu (41.5%)

reste inférieur à celui obtenu au niveau industriel. En plus, dans ce procédé, l'acide acétique a été extrait avant la production du furfural alors qu'il est connu que beaucoup d'acide acétique est produit durant l'étape de la production du furfural. Donc, selon cette approche, il va falloir utiliser la même technique deux fois pour récupérer le même produit, ce qui risque d'augmenter le coût de production du furfural.

Cette étude montre que le charbon activé peut extraire une grande partie de lignine présente initialement dans le pré-hydrolysate. Cependant, les auteurs proposent d'utiliser la lignine, avec le charbon activé, comme une source d'énergie. Puisque le charbon activé n'est pas régénéré, de grandes quantités seront utilisées dans ce procédé, ce qui risque d'augmenter le coût de production du furfural. D'un autre côté, les auteurs utilisent l'acide sulfurique (3%) comme catalyseur. Cette concentration élevée n'est pas justifiable, parce que le pré-hydrolysate est une solution acide ( $\text{pH}=3.5$ ) et les hémicelluloses sont déjà hydrolysées. En plus, le rendement en furfural risque de diminuer davantage puisque une partie des hémicelluloses qui est liée à la lignine pourrait être extraite avec la lignine pendant l'extraction de celle-ci. Une autre partie pourrait se perdre avec l'extraction de l'acide acétique et la concentration du pré-hydrolysate.

Dans une étude similaire, Baktash, Ahsan, et Ni (2015) utilisent le charbon activé pour extraire la lignine, une résine échangeuse d'ion pour récupérer l'acide acétique et un procédé membranaire pour concentrer les sucres. Les résultats obtenus montrent qu'environ 10% de sucres présents initialement dans le pré-hydrolysate ont été perdus durant le premier traitement avec le charbon activé, et plus de 23% ont été perdus à la fin du deuxième traitement avec la résine échangeuse d'ion. Cependant, plus de 83% de la lignine initiale a été extraite lors de l'utilisation du charbon activé. En plus, environ 67% d'acide acétique pourrait être récupéré en utilisant la résine échangeuse d'ion.

En ce qui concerne la production du furfural, sans concentration préalable du pré-hydrolysate, un rendement de 57,4 % a été obtenu. Après avoir concentré les sucres jusqu'à 10% (72.9 g/L de C-5), le rendement a diminué jusqu'à 50%, ce qui est en cohérence avec les études discutées en haut. Cependant, en tenant en compte la grandeur des investissements nécessaires, un rendement entre 50 et 57% reste toujours insuffisant pour encourager les investissements dans le domaine du bio-raffinage.

### 2.4.7 Revue critique

- La lignine kraft (issue du bois résineux ou du bois feuillus) est caractérisée par un poids moléculaire élevé et une large distribution de poids moléculaire (très hétérogène), ce qui limite ses applications comme un produit à haute valeur ajoutée.
- La valorisation de la lignine kraft demande des étapes supplémentaires pour améliorer sa réactivité, baisser son poids moléculaire ou augmenter son homogénéité :
  - Réactions de modification: phénolation, méthylolation, dé-méthylation, dépolymérisation;
  - Fractionnement: filtration membranaire, précipitation sélective ou extraction à l'aide des solvants organiques.
- Il est difficile d'extraire la lignine à partir du pré-hydrolysats, ceci est dû à la:
  - Faible concentration de solide et de lignine (4.26% et 7.6 g/L respectivement);
  - Faible force ionique;
  - Filtration difficile.
- Aucune méthode n'a été développée pour l'extraction de la lignine à partir du pré-hydrolysats. La majorité des études se focalisent sur la détoxification du pré-hydrolysats en enlevant la lignine, parce que cette dernière est considérée comme un inhibiteur durant la fermentation des hémicelluloses en bioéthanol et biobutanol.
- La lignine obtenue ne peut pas être valorisée (à moins qu'elle soit brûlée dans la chaudière de récupération). Dans la majorité des cas, elle est complexée par des agents de complexation.
- L'enlèvement de la lignine est souvent accompagné par une perte considérable des sucres.
- Dans les procédés monophasiques qui se basent sur l'utilisation des acides minéraux forts (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc...), le furfural produit reste en contact permanent avec le milieu réactionnel. Ceci favorise des réactions secondaires (des réactions de condensation et de polymérisation). Par conséquent, le rendement durant l'étape de déshydratation diminue significativement.
- Les procédés qui se basent sur l'utilisation de deux phases (la phase aqueuse et la phase organique), présentent des rendements encourageants. Cependant, l'ajout de produits organiques et des étapes de séparation supplémentaires rendent l'opération plus coûteuse

(le cyclohexane coute 30\$ le litre et il faut séparer le mélange cyclohexane-furfural du reste de la solution puis séparer le furfural du cyclohexane).

- La récupération du furfural dans la phase vapeur semble être une approche prometteuse. Cependant, les rendements obtenus par cette approche ne répondent toujours pas aux attentes. Le problème réside encore dans les réactions secondaires. Le furfural commence à se produire avant que la température du milieu réactionnel atteigne son point d'ébullition. Par conséquent, le furfural réagit avec d'autres éléments suite à des réactions de résinification et de condensation.
- L'acide chlorhydrique est le catalyseur qui présente le rendement le plus important lors de la production du furfural, suivi par l'acide sulfurique. Néanmoins, ce dernier est compatible avec les usines de pâte et papier kraft et c'est la raison pour laquelle nous l'avons utilisé dans le cadre de ce projet.

## **CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE, OBJECTIFS, JUSTIFICATION DU PROJET ET STRUCTURE DE LA THÈSE**

### **3.1 Question de recherche**

Le pré-hydrolysat provenant des usines de pâte dissoute kraft est riche en matières organiques (sucres et lignine). Il est présentement concentré et brûlé dans la chaudière de récupération pour la production d'énergie. Est-il possible de le valoriser et de permettre à l'usine de produire des nouveaux produits à haute valeur ajoutée tels que le furfural et la lignine? Est-ce qu'il est possible d'améliorer le rendement de la production de furfural à partir des hémicelluloses en utilisant le pré-hydrolysat d'une usine de pâte dissoute kraft comme matière première?

### **3.2 Hypothèse**

Le pré-hydrolysat provenant du bois dur est riche en sucre (surtout C5) et en lignine. Une grande partie de la lignine peut être séparée et récupérée. Puisque cette lignine n'a pas été encore exposée aux produits de cuisson kraft (principalement à base de soufre et de sodium), sa pureté pourrait être plus élevée que celle de la lignine kraft obtenue par précipitation acide à partir de la liqueur noire kraft.

Les sucres (C5) peuvent être convertis chimiquement en furfural. Cette conversion ne nécessite aucune purification du pré-hydrolysat. La séparation instantanée du furfural lors de sa production pourrait améliorer le rendement de la réaction de conversion des sucres et pourrait ainsi favoriser la production d'une solution de furfural assez pure. En plus, l'utilisation d'un système biphasique liquide-vapeur permettrait de diminuer les réactions secondaires. Le chauffage de la solution du pré-hydrolysat jusqu'à la température désirée, avant l'ajout du catalyseur (acide sulfurique), permettrait de minimiser les réactions indésirables. Par conséquent, une amélioration du rendement pourrait être obtenue



### 3.3 Justification du projet

#### **Pourquoi valoriser le pré-hydrolysat au lieu de l'utiliser comme une source d'énergie?**

Lorsque le pré-hydrolysat est envoyé au cycle de récupération, il est concentré, mélangé avec la liqueur noire puis brûlé dans la chaudière de récupération, pour produire de l'énergie (Saeed, Fatihi, & Ni, 2011). Les hémicelluloses sont les composés organiques dominant dans le pré-hydrolysat, elles constituent la grande source de cette valeur calorifique. Cependant, il est connu que l'énergie produite par les hémicelluloses ne représente qu'un  $\frac{1}{4}$  de l'énergie totale produite dans la chaudière de récupération (Christopher, 2013). Ceci est dû principalement à sa faible valeur calorifique comparativement à celle de la lignine. Ainsi, l'utilisation du pré-hydrolysat comme une source d'énergie ne valorise pas les hémicelluloses (Fang, Sun, Tomkinson, & Fowler, 2000; Nigam, 2002; Xu et al., 2006; Barbosa et al., 2013). En plus, le taux des solides dans le pré-hydrolysat est très faible (4%), comparativement à celui de la liqueur noire récupérée après l'étape de cuisson (15-20%) (Kouisni et al., 2012), par conséquent, une grande quantité d'énergie serait nécessaire pour concentrer cette solution de pré-hydrolysat avant de la brûler.

En 2016, Condezo et ses co-auteurs (Condezo, Silva, Colodette, & Mounteer, 2016) ont évalué plusieurs scénarios: 1) l'utilisation du mélange de la liqueur noire et du pré-hydrolysat comme une source d'énergie en le brûlant dans la chaudière de récupération; 2) le fractionnement du pré-hydrolysat, le mélange du concentrât obtenu avec la liqueur noire et son utilisation comme une source d'énergie dans la chaudière de récupération; et 3) l'utilisation de la liqueur noire seule pour produire de l'énergie dans la chaudière de récupération. L'étude a montré que la liqueur noire contient une concentration en solide de 15% et son mélange avec le pré-hydrolysat dont le taux de solide est de seulement 2.8% réduit significativement le taux de solide du mélange, ce qui se traduit par une diminution de la valeur énergétique du mélange. Ainsi, lorsque le pré-hydrolysat est mélangé avec la liqueur noire, 14.1 m<sup>3</sup> d'eau par tonne de pâte sèche devrait être envoyée aux évaporateurs contre seulement 7.55 m<sup>3</sup> par tonne de pâte sèche dans le cas contraire, ceci représente 87% d'eau additionnelle qui doit être évaporée.

Au Canada, la chaudière de récupération représente un goulot d'étranglement (bottleneck) pour plus de 60% des usines kraft, donc ces usines ne peuvent pas traiter des volumes supplémentaires de liqueur noire.

Dans une autre étude réalisée par FPIInovations (Paleologou et al. 2011) sur le potentiel de valoriser le pré-hydrolysat, différentes options ont été proposées : la production d'éthanol, de méthane, de butanol, de furfural et l'incinération dans les chaudières de récupération. Paleologou et al. (2011) estiment que dans une usine qui traite 2000 tonnes de copeaux du bois par jour, la dernière option représente le choix le moins favorable. En effet, cette option génère des revenus annuels de seulement 1.4 M\$/an comparativement à la valorisation du pré-hydrolysat qui permettrait de générer des revenus additionnels de 11.6 M\$/an, 5 à 8 M\$/an, 15.4 à 33 M\$/an et 28 M\$/an dans le cas de la production de méthane, d'éthanol, de furfural et de butanol, respectivement. En plus, le pré-hydrolysat contient d'autres produits à haute valeur ajoutée comme l'acide acétique dont les revenus ont été estimés à 10.6 M\$/an.

Tableau 6: Estimation des revenus et des coûts en capital associés à différentes options d'utilisation du pré-hydrolysat dans une usine qui consomme 2000 t/jour de bois sec. (Paleologou et al. 2011).

<b>Utilisation du pré-hydrolysat</b>	<b>Revenu (\$M/y)</b>	<b>Capital (\$M)</b>
Option 1: Cycle de récupération	1.4	-
Option 2: Production de méthane	12	31
Option 3: Production d'éthanol	5.0 – 8.0	14
Option 4: Production de xylose	26	N/A
Option 5: Production de furfural	15 – 33	25
Option 6: Production de butanol	28	34

Donc, pour valoriser le pré-hydrolysat, il serait avantageux de le séparer du courant riche en cellulose et de l'utiliser dans d'autres applications à haute valeur ajoutée. Ainsi, l'extraction des hémicelluloses permettra de produire une pâte plus pure mais avec une baisse dans le rendement (pour les usines kraft).

Néanmoins, la valorisation du pré-hydrolysat serait une alternative pour augmenter les revenus et diversifier la gamme de produits des usines kraft. Cette option permettra aux usines de pâte kraft dissoute d'augmenter leur production en augmentant la quantité du bois à l'entrée du procédé. En effet, si l'étape de pré-hydrolyse est adoptée, moins de liqueur blanche serait utilisée dans l'étape de cuisson. Par conséquent, de la capacité additionnelle serait disponible dans les évaporateurs et la chaudière de récupération.

### 3.4 Justification de l'originalité

L'idée de valoriser le pré-hydrolysat et d'extraire les deux constituants majeurs simultanément pour rendre le projet économiquement plus attrayant est originale. Les propriétés de la lignine extraite à partir du pré-hydrolysat sont différentes de celles de la lignine kraft. En plus, ce type de lignine n'a pas été étudié et caractérisé par d'autres chercheurs. Deux types de pré-hydrolysat (en utilisant de l'eau et une solution de  $\text{SO}_2$ ) seraient étudiés dans le cadre de ce projet.

Habituellement, la température de réaction utilisée dans la plupart des procédés industriels de production du furfural varie entre 153 et 184°C (Dias et al., 2010). Ces températures sont insuffisantes pour bouillir la solution lignocellulosique qui est constituée de la biomasse et de l'acide. Par conséquent, la majorité du furfural produit reste piégée dans la phase aqueuse. Ceci provoque l'apparition de produits indésirables suite à des réactions secondaires telles que les réactions de condensation et de polymérisation. Ces réactions secondaires dépendent de la durée de résidence du furfural dans la solution et ne peuvent avoir lieu que dans la phase aqueuse (Zeitsch, 2000). Ainsi, plus le temps de résidence est long, plus la probabilité d'avoir des réactions secondaires augmente, ce qui explique l'obtention d'un faible rendement dans les procédés industriels de production du furfural (Zeitsch, 2000). Pour diminuer ce taux élevé des réactions secondaires et réaliser notre objectif de plus de 50% de rendement, il est proposé d'utiliser un nouveau système qui permettra d'éviter/diminuer: 1) l'exposition prolongée du furfural à des réactions secondaires et 2) les pertes éventuelles dans la phase liquide chaude. Ceci peut être réalisé en deux étapes:

- La première étape consiste à ajouter l'acide (catalyseur) seulement lorsque la température de réaction désirée est atteinte (nouvelle idée). Par conséquent, la durée d'exposition du furfural aux réactions secondaires serait minimisée durant le chauffage du milieu

réactionnel puisque que l'acide ne serait ajouté qu'une fois que la température désirée serait atteinte.

- La deuxième étape consiste à extraire le furfural de la phase liquide aussi vite qu'il est produit et à l'acheminer vers la phase vapeur qui est par la suite rapidement refroidie pour éviter les pertes liées aux réactions secondaires.

Pour réaliser ce travail, un réacteur à haute pression (réacteur Parr, model 4572) a été utilisé, le réacteur a été modifié pour produire et séparer simultanément le furfural. En augmentant la température au-delà de la température d'ébullition du milieu réactionnel, la pression augmente, ce qui facilite l'acheminement du furfural formé vers la phase vapeur et son extraction instantanée.

En plus, puisque la réaction est réalisée à haute température, la pression générée à l'intérieur du réacteur est supérieure à la pression atmosphérique (elle peut monter jusqu'à 250 psi). Donc, une nouvelle ligne d'injection a été rajoutée au dispositif expérimental existant pour injecter de l'acide à une pression plus élevée que celle du réacteur. Ainsi, de l'azote pressurisé a été utilisé pour permettre d'ajouter de l'acide quand la température désirée de réaction est atteinte (160°C à 260°C). En plus, à la sortie du réacteur, un système de condensation a été connecté pour récupérer le furfural acheminé par la vapeur.

### 3.5 Réfutabilité

- L'hypothèse principale serait réfutée si à la fin de ce projet de recherche: 1) le rendement de la production de furfural à partir du pré-hydrolysat d'une usine de pâte dissoute kraft n'est pas nettement supérieur à 50% et 2) la lignine n'est pas séparée du mélange et caractérisée.

### 3.6 Objectif principal

Valoriser le pré-hydrolysat issu d'une usine kraft de pâte dissoute en récupérant la lignine et en produisant du furfural à un rendement plus élevé que celui obtenu à l'échelle commerciale.

### 3.7 Objectifs spécifiques

- Évaluer le potentiel d'extraire les hémicelluloses durant la pré-hydrolyse par : 1) l'eau chaude et 2) l'eau chaude plus le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>).

- Déterminer les conditions opératoires (température, concentration de l'acide, agitation) qui permettraient de maximiser la production et la séparation du furfural à partir de trois solutions: 1) une solution synthétique de xylose, 2) un pré-hydrolysate obtenu par un prétraitement par l'eau chaude et 3) un pré-hydrolysate obtenu par un prétraitement par un mélange d'eau chaude et du SO<sub>2</sub>.
- Évaluer le potentiel d'extraire la lignine à partir du pré-hydrolysate généré à l'aide de l'eau en utilisant la filtration membranaire (nanofiltration/ultrafiltration).
- Caractériser la lignine obtenue.

## **3.8 Méthodologie expérimentale**

### **3.8.1 Production de pré-hydrolysate**

Les copeaux de bois utilisés dans cette étude sont un mélange de 65% d'érable et 35% de tremble et sont reçus d'une usine canadienne de pâte kraft dissoute.

#### **3.8.1.1 Génération du pré-hydrolysate avec de l'eau**

Afin d'extraire les hémicelluloses à partir des copeaux de bois, les copeaux ont été soumis à un traitement en deux étapes. La première étape consiste à placer les copeaux dans un digesteur de 56 L, puis de les traiter trois fois avec de la vapeur pour éliminer l'air. Chaque traitement a duré trois minutes sous une pression de 138 kPa. Dans la deuxième étape (la pré-hydrolyse), un rapport initial de la liqueur-bois de 3:1 a été utilisé. L'étape de pré-hydrolyse est effectuée à une température de 170 °C pendant 90 min. Environ 15 L de solution de pré-hydrolysate (PHLW) ont été produits par expérience.

#### **3.8.1.2 Génération de pré-hydrolysate avec du dioxyde de soufre**

Comme dans le cas précédent, la première étape consistait à enlever l'air à partir des copeaux de bois en les plaçant dans un digesteur de 56 L et à les imprégner de la vapeur d'eau à trois reprises. Chaque fois, de la vapeur d'eau sous une pression de 138 kPa a été appliquée pendant trois minutes. La deuxième étape (la pré-hydrolyse) est réalisée en utilisant un mélange d'eau et de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) à haute température. Un rapport liqueur à bois de 3:1 a été utilisé. Le

pré-hydrolysats (PHLS) en utilisant une solution de  $\text{SO}_2$  de 0.5% a été généré à 130 °C pendant 50 min. Un volume de 15 L de pré-hydrolysats a été produit dans chaque expérience.

### **3.8.2 Extraction de la lignine**

#### **3.8.2.1 Filtration membranaire**

Dans cette partie du projet, les expériences ont été réalisées à l'aide d'un module d'acier inoxydable (Model : LABCEL CF-1) qui contient une membrane de filtration ayant une surface active de 28 cm<sup>2</sup> et un diamètre de 75 mm. Trois membranes de porosité différente (1, 10 et 100 kDa) ont été testées pour déterminer la membrane qui permet de retenir le maximum possible de lignine et des sucres (les hémicelluloses). Le filtrat est recueilli dans un réservoir de récupération, tandis que le concentrât est retourné continuellement vers le réservoir d'alimentation. Une fois la séparation terminée, une étape d'évaluation est effectuée pour déterminer la quantité de la lignine et celle des hémicelluloses retenue. Pour cela, une caractérisation des différentes fractions obtenues a été effectuée.

#### **3.8.2.2 Précipitation, coagulation et filtration**

Cette phase vise à extraire et caractériser la lignine afin de déterminer sa qualité et évaluer ses applications potentielles.

Chaque fraction de concentrât obtenu a été acidifiée à l'aide d'acide sulfurique pour précipiter la lignine présente. Une filtration à la fin de chaque réaction de précipitation était nécessaire afin de séparer la lignine précipitée du reste de la solution. L'effet de la concentration d'acide, la durée de coagulation et la température de filtration sur la qualité de la lignine, sa pureté et l'état de filtration a été étudié.

À la fin de l'étape de précipitation, toutes les fractions obtenues ont été analysées pour déterminer le pourcentage du solide, la teneur en soufre, en sodium, et en autres éléments comme la lignine et les polysaccharides. Ces fractions de lignine ont été aussi analysées pour déterminer le poids moléculaire, la distribution du poids moléculaire, les propriétés thermiques (température de transition vitreuse) ainsi que les groupements fonctionnels de chaque fraction de lignine (groupements hydroxyles, acides...).

### 3.8.3 Production de furfural

L'objectif principal de cette phase est d'étudier l'optimisation de la production de furfural à partir des solutions synthétiques de xylose, le PHLW, le PHLS et le filtrat obtenu après la récupération de la lignine à partir du PHLW. Elle permettra de vérifier et de quantifier l'amélioration du rendement en furfural par rapport aux autres études similaires (les études qui ont été effectuées sur la production de furfural à partir du xylose ou de la matière lignocellulosique en une seule phase et à l'aide de l'acide sulfurique comme catalyseur). La figure 13 montre les principales étapes de projet mené dans le cadre du doctorat.

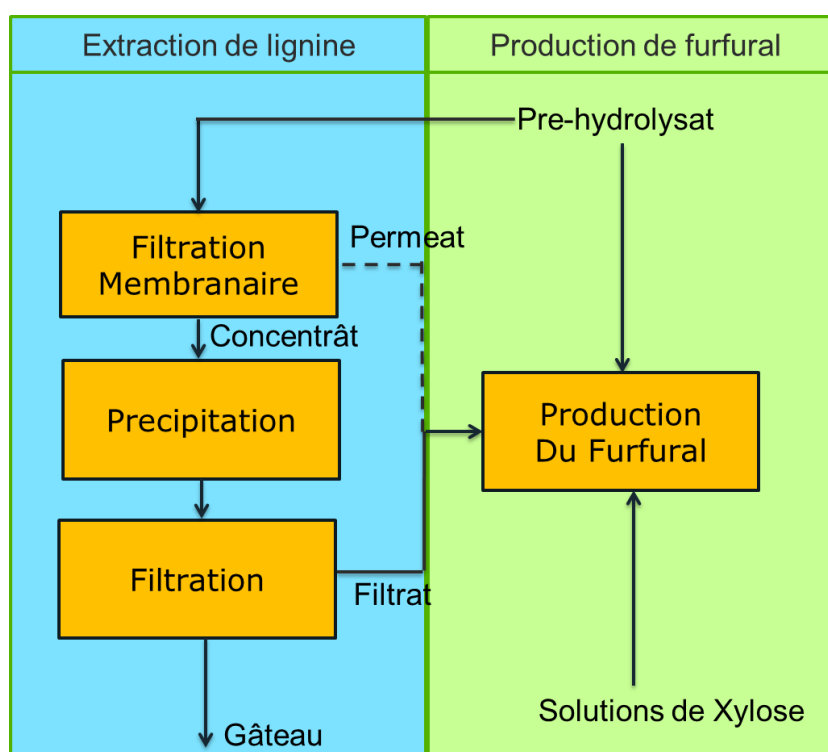


Figure 13: Représentation schématique des différentes étapes du projet.

## 3.9 Structure et organisation du projet

Les résultats de ce projet sont présentés dans les chapitres suivants. Le premier article est présenté dans le chapitre 3 et intitulé " Lignin extraction from a kraft dissolving pulp mill pre-hydrolysate ". Il a été soumis au journal " Nordic Pulp&Paper Research Journal" en décembre 2016. L'effet de porosité de la membrane sur le flux du permeat, sur la rétention de la lignine et des sucres et sur la qualité de la lignine a été étudié dans le cadre de cet article.

Le chapitre 4 est un article intitulé "Characterisation of lignin extracted from a pre-hydrolysate of a kraft dissolving pulp mill". Les conditions optimales de la précipitation, la coagulation et la filtration de la lignine (la température, la concentration d'acide sulfurique et le temps de coagulation) et leur effet sur la quantité et la qualité de la lignine extraite ont été étudiés. Cet article a été soumis au journal "Applied Biochemistry and Biotechnology" en mai 2017.

Dans le chapitre 5, une étude de la production de furfural à partir des solutions synthétiques de xylose, des solutions réelles de pré-hydrolysate et des solutions de pré-hydrolysate après une étape d'extraction de la lignine en mettant l'accent sur une nouvelle technologie est présentée. Cet article est intitulé "Furfural production from a kraft dissolving pulp mill pre-hydrolysate". Il a été soumis au journal "Biomass and Bioenergy" en décembre 2016.

Le quatrième article intitulé "Furfural production from two types of kraft dissolving pulp mill pre-hydrolysates" est présenté dans le chapitre 6. Il a été soumis au journal "Green Chemistry" en janvier 2017.



## CHAPITRE 4     ARTICLE 1: LIGNIN EXTRACTION FROM A KRAFT DISSOLVING PULP MILL PRE-HYDROLYSATE

**Adil Mazar<sup>1,2</sup>, Naceur Jemaa<sup>2</sup>, Waleed Wafa Al Dajani<sup>2</sup>, Mariya Marinova<sup>1</sup> and Michel Perrier<sup>1</sup>**

Submitted to "Nordic Pulp&Paper Research Journal" in December 2016

<sup>1</sup> Ecole Polytechnique de Montreal, Chemical Engineering Department, Montreal, QC, H3T 1J4

<sup>2</sup> FPInnovations, Pulp, Paper and Bioproducts, 570 St John Blvd, Pointe Claire, QC, H9R 3J9

### Abstract

During dissolving pulp production, the extraction of hemicellulose and other organics from hardwood chips prior to the kraft pulping process can be performed using steam or hot water. The pre-hydrolysate from this step is rich in sugars and contains a considerable amount of lignin. It was estimated that the lignin content in this stream can be as high as 28 t/d for a kraft dissolving pulp mill producing about 550 t/d of pulp. In this article, we report on the recovery of lignin and its characterization. Membrane filtration has been employed to concentrate the total solids present in the diluted pre-hydrolysate solution. Three membranes with different molecular weight cut-offs have been tested (1, 10 and 100 kDa). In a subsequent step, sulfuric acid was added to the concentrated pre-hydrolysate to facilitate the precipitation and the separation of lignin. The recovered lignin was characterized with respect to purity, molecular weight distribution and other chemical properties. Lignin from the pre-hydrolysate has low molecular weight distribution compared to kraft lignin and can be used in niche applications.

### 4.1 Introduction

From 2008 to 2025 the world demand for dissolving pulp is expected to increase from 4.1 million ADt<sup>13</sup>/year to 6.1 million ADt/year (Flickinger et al. 2011). To meet the increased demand, several kraft pulp mills have considered converting to the production of dissolving pulp. The conversion will allow these pulp mills to apply the concept of biorefinery and diversify their

---

<sup>13</sup> ADt: air dry tonne of pulp

product portfolio by making the best use of wood chips and produce new bio-products (Mabee et al. 2005; Thorp 2005).

The increased interest of producing green products from renewable resources such as biomass has led to the identification and the development of several process technologies. These technologies include gasification, lignin precipitation, and hemicellulose extraction and conversion. In addition, the use of such technologies and the production of new bioproducts will help curtailing the dependency on fossil fuels and will lead to environmental benefits.

As stated above, during the last decade, there has been a great interest to convert some of the hardwood kraft pulp mills to dissolving pulp (DP) operation. It has been reported that about 14 pulp mills have announced an increase in DP production or conversion from kraft to DP operation (Macdonald, 2011). In kraft dissolving pulp mills, a step of pre-hydrolysis (using steam or hot water) is required to remove a significant part of hemicelluloses and lignin in order to produce purer cellulose pulp in the subsequent steps. When the wood chips are in contact with hot water at about 170 °C and under high pressure, the hemicelluloses degrade releasing sugar oligomers and monomers. As a result, the hemicelluloses and part of the lignin present in wood chips are released in a solution, called the pre-hydrolysate. This solution is mixed with black liquor generated at the end of the cooking process. The liquor obtained has a high calorific value. Thus, it is sent to the recovery boilers for burning to produce energy, steam and to recycle chemicals used throughout the process to meet the internal needs of the plant. This high calorific value is mainly due to the presence of lignin. The excess lignin can be extracted from black liquor using various techniques, namely: acid precipitation, ultrafiltration, and by means of organic solvents

It is well known that most of kraft pulp and paper mills in North America are recovery boiler limited (Tran et al., 1986). To increase pulp production, the capacity of the boiler should be increased or a new boiler must be purchased and installed. The latter option would be very expensive for a pulp mill. One less expensive option would be to reduce the heat load of the boilers by extracting a portion of the lignin from black liquor (Ohmann et al., 2006; Kouisni and Paleologou, 2015; Kouisni et al., 2012). Kraft dissolving pulp mills have the opportunity to recover the pre-hydrolysate before it is mixed with black liquor and produce value added products from its content. The pre-hydrolyzate solution contains a large amount of

hemicelluloses (hexoses (C6 sugars) and pentoses (C5 sugars)), and lignin. The recovery of the lignin and the conversion of sugars into other high value-added products (such as furfural, ethanol, xylitol...) represent an attractive option for mills planning to move closer to a biorefinery operation (Mabee et al., 2005; Thorp, 2005) and diversify their products.

In addition, lignin present in the pre-hydrolysate has not been in contact with other chemicals and has a high purity. However, until date, there are only a few studies that have been conducted on the extraction of lignin present in the pre-hydrolysate. In most of these studies, the goal of this extraction was not to valorize the lignin (as in the case of lignin extraction from black liquor), but to facilitate the production of bioproducts such as ethanol and xylitol because lignin is considered as an inhibitor during the conversion of C5 and C6 sugars using microorganisms (Shi et al., 2011; Shi et al., 2012 and Ajao et al., 2015). Lignin was considered as a contaminant in the pre-hydrolysate and its removal is required before the sugar conversion. For this reason, the majority of the conducted studies on the pre-hydrolysate solutions aimed at getting rid of the lignin and not recovering it.

Several techniques and methods have been proposed to remove lignin from pre-hydrolysate such as precipitation, centrifugation, filtration, activated carbon extraction, complexation. However, the recovery of lignin from the pre-hydrolysate does not seem a straightforward procedure for many reasons.

Firstly, the pre-hydrolysate total solids content is very low (3-5%) compared to that of black liquor which is typically 30% solids before lignin extraction. Black liquor is generally acidified, coagulated, and then filtered to obtain a lignin cake. The pre-hydrolysate solution is already acidic (pH 2-4). In addition, part of the lignin is in suspension and is difficult to coagulate and filter. Thus, further manipulations of the pre-hydrolysate solution are needed to recover the lignin.

Secondly, the ionic strength of the solution plays a very important role in the lignin precipitation step. It is known that the precipitation of lignin is improved with increasing ionic strength (Norgren, 2000; Ohman, 2006 et Merewether, 1961). The presence of inorganics such as  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ , and  $\text{NaOH}$  in black liquor helps the lignin separation procedure. The content of inorganics in the pre-hydrolysate is low and therefore, the coagulation and filtration steps are not expected to be straightforward.

Thirdly, it is well known in the literature (Ohman, 2006) that the filtration and the washing of lignin from hardwood chips are much more difficult than those of softwood chips. Kraft dissolving pulp mills currently in operation use mostly hardwood chips.

## 4.2 Materials and methods

### 4.2.1 Wood chips

The wood chips used in this study are a mixture of 65% maple and 35% aspen and are obtained from a Canadian kraft dissolving pulp mill. The composition of the wood chips in terms of cellulose, hemicellulose, lignin and extractive content is given in table 7.

Table 7: Composition of aspen and maple wood chips by weight (dry basis).

Wood	Cellulose %	Hemicellulose %	Lignin %	Extractives %
Aspen	50	23	24	3
Maple	44	23	31	2

### 4.2.2 Pre-hydrolysate generation

In order to extract hemicelluloses from wood chips, the chips have been subjected to a two-step treatment. The first step consisted in placing the chips in a 56 L-digester and then treating them three times with steam to remove air. In each time, the treatment lasted for three minutes under a pressure of 138 kPa. In the second step (the pre-hydrolysis), an initial liquor-to-wood ratio of 3:1 (wt/wt) was employed. The pre-hydrolysis stage was carried out at a temperature of 170 °C for 90 min. About 15 L of pre-hydrolysate solution were produced per batch. A typical composition of the pre-hydrolysate is given in table 8.

Table 8: Composition of the pre-hydrolysate used in this work.

Component	Value
Phenol g/L	2.1
Furfural g/L	0.6
HMF g/L	0.1
Solid % (w/v)	4.3
Solid % (w/w)	4.25
Total lignin g/L	7.6
Acetic acid g/L	3.4
Formic acid g/L	0.5
Total monomeric sugars g/L	5
Total oligomeric sugars g/L	24.2
pH	3.5

### 4.2.3 Lignin and sugars separation procedure

A schematic diagram of the lignin extraction and the sugar recovery steps from the pre-hydrolysate is shown in Figure 14. The pre-hydrolysate was concentrated using membrane ultra-filtration (or nano-filtration). The retentate and the permeate from the membrane separation stage were characterized. The retentate was used to precipitate lignin. A filtration step was applied to separate lignin from the rest of the solution (filtrate). At the end, the lignin cake was characterized and the filtrate was analyzed.

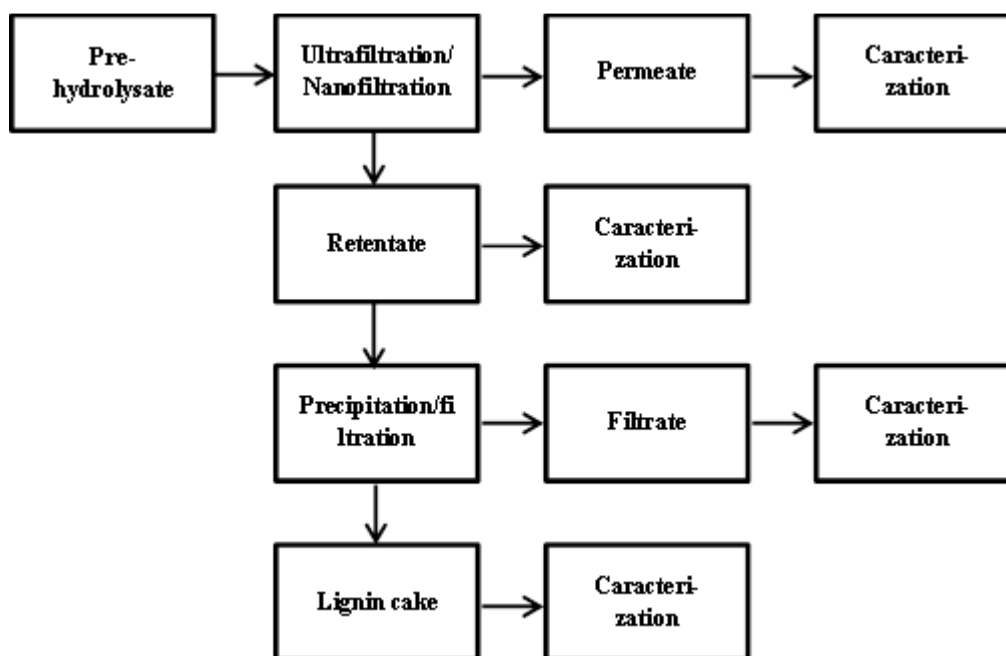


Figure 14: Schematic diagram of the lignin extraction and the sugar recovery steps from the pre-hydrolysate.

#### 4.2.3.1 Membrane separation

The ultra-filtration and nano-filtration experiments were carried out using a stainless steel module that contains a membrane with an effective surface of 28 cm<sup>2</sup>. The membrane system consists of a pump (capacity of 1.8 L/min), a valve for adjusting the pressure, and a filtration module (the max hold up volume is 500 mL, the maximum operating pressure is 35 bars, and the max operating temperature is 90 °C).

To concentrate the pre-hydrolysate, three types of membranes having different porosities (100 kDa, 10 kDa and 1 kDa) were used. The membranes were supplied by Koch Membranes and their characteristics are given in table 9. The feed solution was pumped continuously and tangentially to the membrane. A heater was used to control the temperature of the system. The filtrate was collected in a separate cylinder, while the concentrate was continuously returned to the feed tank. A manometer was installed in the power circuit to measure the pressure applied.

Table 9: Characteristics of the membrane employed in the experimental work.

Commercial name	HFM-180	HFK-131	MPF-36
<b>Materiel</b>	Polyvinylidene difluoride	Polyethersulfone	Composite, hydrophilic
<b>Porosity (MW Cut-off), kDa</b>	100	10	1
<b>Max pressure (bar)</b>	2-8.2	2-8.2	14-35
<b>Max temperature °C</b>	55	55	70
<b>Maximum pH range</b>	2-10	2-10	1-13
<b>Filtration type</b>	UF	UF	NF

#### 4.2.3.2 Filtration step

The three membranes listed above have been used to concentrate the pre-hydrolysate solution. The objective was to find the appropriate membrane that ensures maximum recovery of lignin and hemicelluloses. In each experiment, 500 mL of pre-hydrolysate was concentrated. For each membrane, two concentration factors (5 and 10) were targeted and compared. At the end of each experiment, samples from the filtrate, the retentate and the initial solution were taken for analysis. The concentrations of sugars and lignin were determined in the collected samples. The samples were analyzed for total solids, molecular weight of lignin, glass transition temperature of lignin and its calorific value. The permeate flux was determined during the course of each experiment.

#### **4.2.3.3 Lignin extraction**

To extract lignin from the membrane retentate solution, the acid precipitation method was used. The initial pH of this concentrate was between 3 and 4. The pH was reduced to about 1 by the addition of 3 M sulfuric acid. Lignin begins to precipitate when the pH of the solution is about the pKa of the phenolic groups (Alén et al., 1979). When pH = pKa of the phenolic groups, the lignin is transformed from its ionized form (lignin O<sup>-</sup>), which is soluble in alkaline solutions, to lignin-OH form, which is insoluble in acid solutions. At this stage, lignin begins to precipitate. In general, lignin particles with high molecular weight begin to precipitate first (Ohman and Theliander, 2007). Gradually, as the pH continues to drop, lignin particles with low MW begin to precipitate.

The membrane retentate solution of the pre-hydrolysate was heated to about 73 °C, then acidified to pH  $\approx$  1 by adding 3 M sulfuric acid solution (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). When the desired pH was reached, the concentrate solution was underwent a coagulation step for about 120 minutes at 73 °C, under moderate agitation to allow lignin particles to agglomerate and form aggregates easy to filter and wash. When the precipitation-coagulation step was completed, the precipitated lignin was separated by a simple filtration.

#### **4.2.4 Analysis**

##### **4.2.4.1 Insoluble lignin**

To determine the amount of insoluble lignin in each fraction, acid hydrolysis was performed on 5 mL samples using sulfuric acid (1kg/L). The final concentrations of the samples were 2% and 4%. The hydrolysis was conducted in an autoclave at a temperature of 121 °C for one hour. The solid residue obtained is considered as an insoluble lignin. The lignin was recovered by simple filtration using glass microfiber filters (Whatman, 934-AH<sup>TM</sup>, diameter 70 mm).

##### **4.2.4.2 Soluble lignin**

The lignin content was determined using a UV-visible spectrophotometer (model: Cary 100). The absorbance of the sample was measured at a wavelength of 205. The samples to be analyzed must have a concentration between 0.2 and 0.8 g/L, otherwise; they must be diluted before measuring the concentration again.

#### **4.2.4.3 Monomeric sugars analysis**

The content of monomeric sugars in the freshly-produced pre-hydrolysate was determined by ion chromatography with a Pulse Amperometric Detector. A Dionex Ion Chromatograph (IC) equipped with ED-50 detector and a CarboPac PA1 column using a distilled water as a mobile phase at a flow rate of 1.0 mL/min and oven operating at ambient temperature was used to separate the sugars. The order of elution is: arabinose, galactose, glucose, xylose, and mannose. Deoxy-D-glucose was used as an internal standard. A solution of 1.0 M NaOH flowing at 0.25 mL/min was used as a post-column.

Before analysis, the samples were filtered by a syringe-driven filter unit (Millex-SV, 5.00  $\mu$ m).

#### **4.2.4.4 Oligomer sugars analysis**

The oligomeric sugars were hydrolyzed into monomeric sugars using concentrated sulfuric acid to reach a final acid concentration of 2-4%. The samples were then placed for one hour in an autoclave at 121 °C. The concentration of sugars measured represents the total sugars. The concentration of the oligomeric sugars was determined by calculating the difference between the total sugars and the monomeric sugars measured in the previous step.

#### **4.2.4.5 Sodium and sulfur**

These two elements were determined by emission spectroscopy using an Emission Spectrophotometer Plasma, commonly called ICP. The instrument used was from Thermo Fisher Instrument, Model iCAP6500 Duo.

#### **4.2.4.6 Molecular weight analysis**

To determine the molecular weight of the lignin, gel permeation chromatography (also called size exclusion chromatography) was used. The system employed three columns and three detectors in series. Columns can separate molecules having molecular weights between 100 Da and 1000 kDa. The detectors used were: UV detector and MALLS detector (Multi-angle laser light scattering). The solvent used to solubilize the lignin was tetrahydrofuran  $C_4H_8O$  (THF).

Since lignin is not soluble in THF, the lignin samples have been modified by "Acetobromination" to solubilize them. The acetobromination of lignin was carried out as follows:



10 mg of lyophilized lignin were weighed in a 40 ml flask. 2.5 ml of acetyl bromide/acetic acid (8:92) were added. The mixture was digested at 50 °C for 2 hours with occasional stirring. The solvent was evaporated using a rotary evaporator at 40 °C, for 15 min under a vacuum of 30 Hg. The sample was dried in the lyophilizer overnight. The lignin obtained was dissolved in THF (tetrahydrofuran C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) stabilized by BHT (butylated hydroxytoluene C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O). 1 ml of the solution was filtered using a PTFE (polytetrafluoroethylene) filter of Porosity of 0.2 µm.

A solution of BHT-THF (Butylated hydroxytoluene (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O)-tetrahydrofurane (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)) having a flow rate of 1mL/min was used as eluent. The analysis was performed after injecting 75mL of the sample. Signal detection was performed using the two detectors, MALLS and UV.

#### 4.2.4.7 Glass transition temperature

Thermogravimetric analysis of the obtained lignins was conducted using a DSC Phoenix 204F1 instrument from NETZCH operating from 20 °C to 210 °C at 10 °C/min under a nitrogen atmosphere (20 mL/min). All thermogravimetric experiments were carried out using 10 mg of lignin.

#### 4.2.4.8 Functionnal groups

Quantitative <sup>31</sup>P NMR spectra of all lignin preparations were obtained using published procedures. Approximately 30-40 mg of dry lignin was dissolved in 500 µL of anhydrous pyridine and deuterated chloroform (1.6:1, v/v) under constant stirring. This was followed by addition of 100 µL of cyclohexanol (23.76 mg/mL in pyridine and deuterated chloroform 1.6:1, v/v) used internal standard and 50 µL of chromium (III) acetylacetonate solution (5.5 mg/mL in anhydrous pyridine and deuterated chloroform 1.6:1, v/v) used as relaxation agent. Finally, 100 µL of phosphitylating reagent (2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, TMDP) was added and the vial was sealed and shaken to ensure thorough mixing. The mixture was transferred into a 5 mm NMR tube for subsequent NMR analysis.

All NMR experiments were carried out at 298 K on a VARIAN Unity INOVA 500 NMR spectrometer (Serial number: 001059) operated at <sup>1</sup>H frequency of 500.13 MHz and equipped with a 5 mm broadband inverse probe. <sup>31</sup>P NMR spectra were recorded with 32768 data points and a spectral width of 60606.06 Hz. A relaxation delay of 5 s was used and the number of scan was 512. The <sup>31</sup>P chemical shifts were referenced with respect to water signal at 132.2 ppm.

Spectra were processed and analyzed using MestReNova 8.1 software package. All chemical shifts are reported relative to the products of TMDP with cyclohexanol, which has been observed to give a sharp signal at 145.15 ppm referenced from water signal (132.2 ppm) for phosphitylating reagent. The content of hydroxyl groups was obtained by integration of the following spectral regions: aliphatic hydroxyls (150.4-145.5 ppm), condensed phenolic units (DPM: 144.4-143.1; 4-O-5':143.1-141.7 & 5-5':141.7-140.8 ppm), condensed phenolic units (143.1-141.7 ppm), guaiacyl phenolic hydroxyls (140.3-138.3 ppm), p-hydroxyphenyl phenolics (138.3-137.3 ppm & 136.8-136.5 ppm), carboxylic acids (135.9-134.0 ppm)

#### 4.2.4.9 Calculation

$$\text{Retention \%} = \frac{mr}{mi} \times 100 = \frac{Cr \times Vr}{Ci \times Vi} \times 100$$

Where: *mr* and *mi* are solute mass in the retentate and the pre-hydrolysate respectively. *Cr* and *Ci* are solute concentration in the retentate and the pre-hydrolysate respectively. *Vr* and *Vi* are retentate and pre-hydrolysate volume respectively.

### 4.3 Results and discussion

#### 4.3.1 Membrane separation

The selection of the desired membrane was based on several parameters. In this study, the considered parameters were: its ability to retain and recover lignin and sugars, flux through the membrane, and membrane resistance to fouling.

Three commercial membranes having the characteristics listed in Table 9 were evaluated. Water fluxes at different pressures and temperatures were performed and used as guideline. The operating pressures and temperatures of the membranes using the pre-hydrolysate are shown in Table 10.

Table 10: Operation conditions used for each membrane to concentrate the pre-hydrolysate.

Membrane	HFM-180	HFK-131	MPF-36
Temperature (°C)	50	50	60
Pressure (bar)	8	8	30

#### 4.3.1.1 Pre-hydrolysate ultrafiltration/nano-filtration

Figure 15 shows the change in flux as a function of time for the 100 kDa membrane at the above operating conditions. As the solution was concentrated, the flux through the membrane decreased. Theoretically, particles having a molecular weight less than 100 kDa should pass through the membrane, whereas particles which have a molecular weight higher than 100 kDa should be retained on the other side of the membrane. However, some molecules smaller than 100 kDa can be retained in the concentrate, as has been indicated in literature (Walberg et al., 2003). Large molecules on the surface of the membrane prevent smaller ones from passing through the membrane. At the end of the experiment, a concentration factor (CF) of 5 was reached.

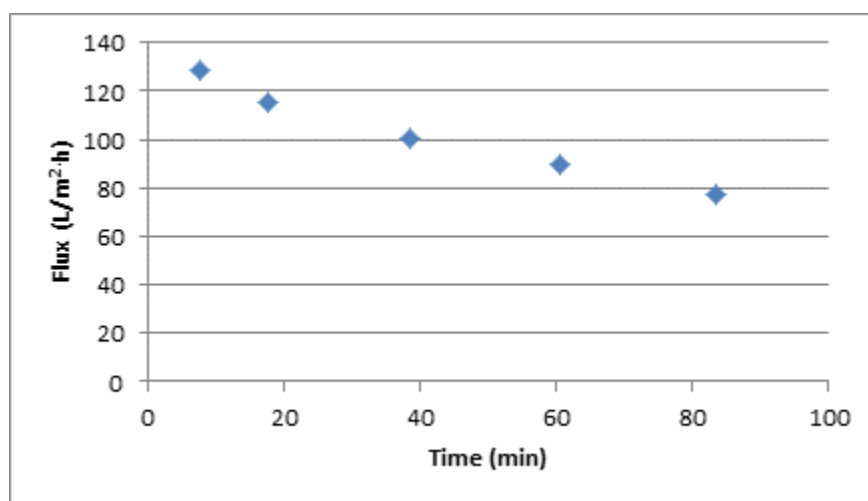


Figure 15: Permeate flux as a function of time for the 100 kDa Membrane (CF=5).

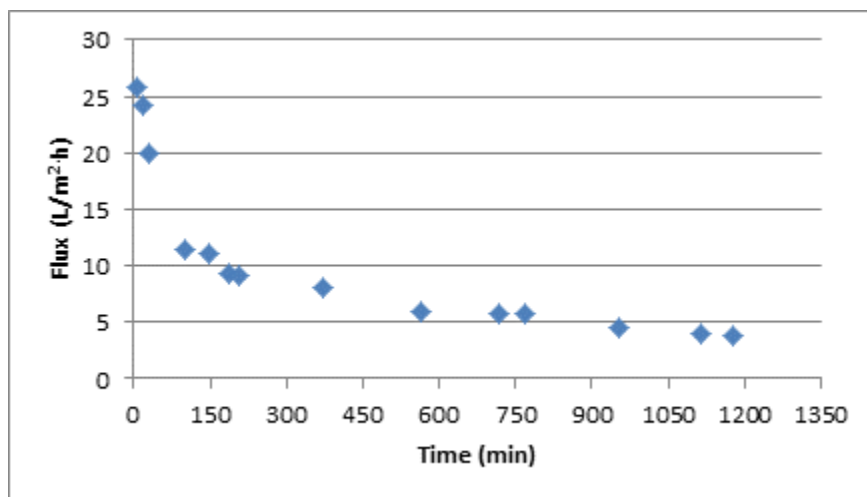


Figure 16: Permeate flux as a function of time for the 10 kDa membrane (CF=5).

As expected, fluxes through the 10 kDa membrane were lower than those obtained with the 100 kDa. Compared to 100 kDa, the 10 kDa membrane has lower porosity but the operating temperature and pressure were the same. Starting fluxes with the 10 kDa membrane were about 26 L/m<sup>2</sup>h compared to 128 L/m<sup>2</sup>h using the 100 kDa membrane. In this case, it seems that the pre-hydrolysate solution contains several molecules having molecular weights close to 10 kDa, which ultimately end up inside the membrane pores and plug the membrane. As a result, the membrane flux was considerably reduced. At this stage, even smaller molecules will not have a chance to cross the membrane. The accumulation of particles on the surface of the membrane is under the action of the convective flow (due to the pressure gradient) that creates, on the surface of the membrane, a more concentrated solution than the initial solution (Alfa, 2008). The concentration difference thus obtained generates a diffusion of particles into the solution (the center of the membrane if the membrane used is a tubular membrane) (Crini & Badot, 2007; Mendret, 2007). At one point, equilibrium is reached between the two currents (accumulation and diffusion currents) that creates a concentration gradient (Crini & Badot, 2007; Mendret, 2007), called "concentration polarization". It increases the concentration at the membrane surface, which can reduce in a significant way the permeability of the membrane and increase the chances of clogging the membrane.

Compared to the 100 kDa membrane, the 10 kDa membrane retains a higher percentage of particles and only smaller particles pass through, due to its low porosity. On the other hand, the

100 kDa membrane has higher fluxes because it has wider pores compared to the 10 kDa membrane.

Figure 17 shows the membrane flux as a function of time at 60 °C. At a concentration factor of 5, the initial flux was reduced by about 50%. Compared to the 10 kDa membrane, the 1kDa membrane has much higher fluxes.

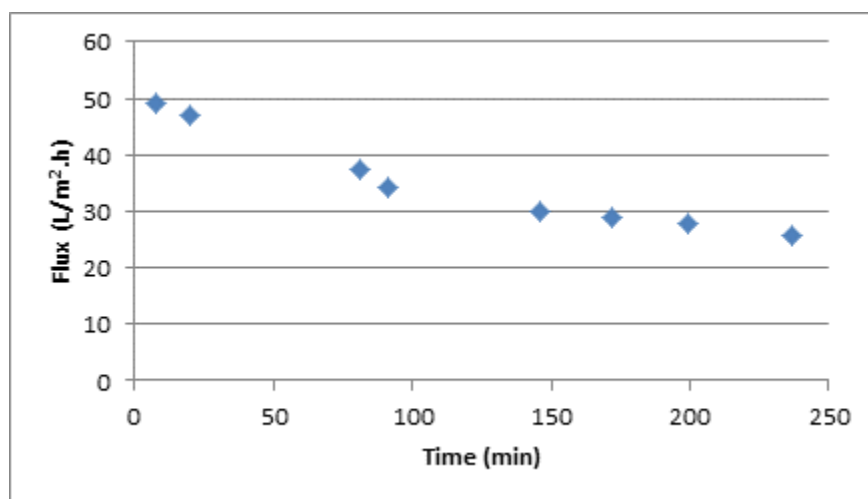


Figure 17: Permeate flux as a function of time for the 1 kDa membrane (CF=5).

Based on the filtration time, it appears that the use of 100 kDa and 1 kDa membranes is more advantageous than the use of 10 kDa membrane. In fact, about 84 min and 237 min were needed for the 100 kDa and the 1 kDa membranes, respectively, to reach a concentration factor of 5, compared to 1178 min for the 10 kDa membrane.

### 4.3.2 Membrane retention

The retention of lignin and sugars at a CF of 5 is presented on Figure 18a. The lignin retention was 46, 70 and 89% for the 100, 10 and 1 kDa membranes, respectively. According to this figure, the retention of lignin increased when the membrane porosity decreased. The total sugars retention also follows the same trend for the three membranes. The sugar retention was 42.5, 76 and 86.8 % for the 100, 10 and 1 kDa membranes, respectively.

The lignin and sugars retention for a CF of 10 is shown in Figure 18b. It can be noticed that the retention increased when the porosity of the membrane decreased. For lignin, 42 and 88 % of the

initial lignin was retained with the 100 and 1 kDa membranes, respectively. For sugars, 30.7 and 81.8 % was retained with the 100 and 1 kDa membranes.

According to these results, membrane porosity has a direct effect on sugars and lignin retention. The concentration factor plays an important role, as the sugars retention decreased from 42.5 to 30.7% when the CF increased from 5 to 10 for the 100 kDa membrane. On the other hand, there was no significant change when a tighter membrane was used. For the 1 kDa membrane, with the increase of the CF from 5 to 10, the lignin retention dropped only from 89 to 88%, while the sugars retention dropped from 86.8 to 81.8%.

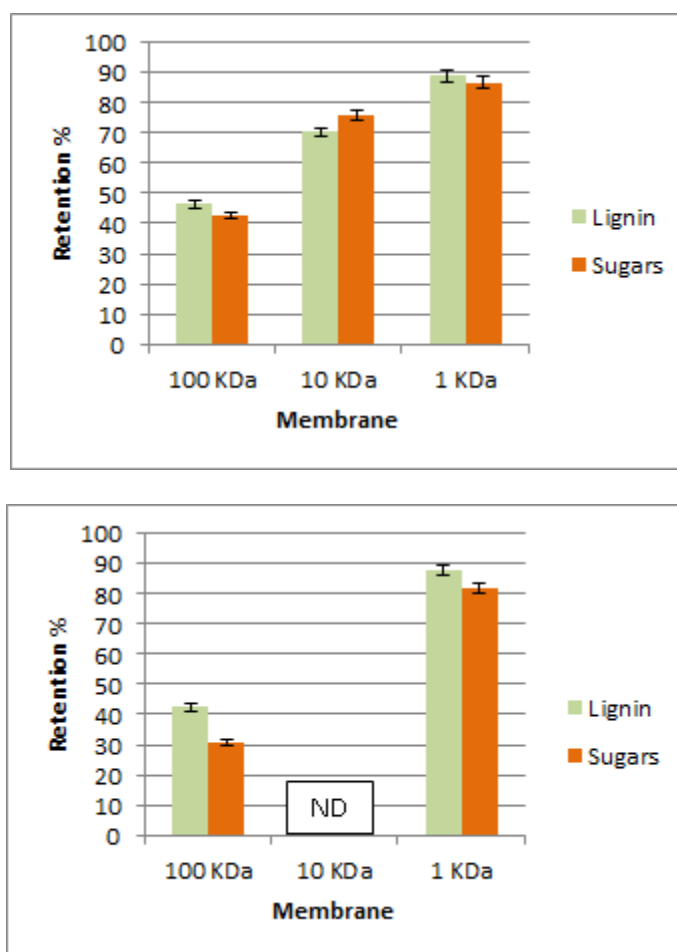


Figure 18: (a) Lignin and sugars retentions at CF=5 (top); (b) Lignin and sugars retentions at CF=10 (bottom).

Figure 19 shows the amount of sugars and lignin present in the permeate when applying a CF of 5 and 10. According to these results, it appears that a significant amount of lignin and sugars passes through the 100 kDa and 10 kDa membranes. About 40.6 and 22 % of the initial lignin

and 52 and 20% of the initial sugars were in the permeate of the 100 kDa and 10 kDa membranes, respectively. However, a very low fraction of lignin and sugars (0.9 and 0.3 % respectively for a CF=5; 2.5 and 1% for a CF=10) passed through the 1 kDa membrane. The illogical mass balance for lignin and sugars can be explained by the losses associated to the filtration system. After each experiment, it was difficult to recover all the solution present in the tubings and pump of the membrane set-up.

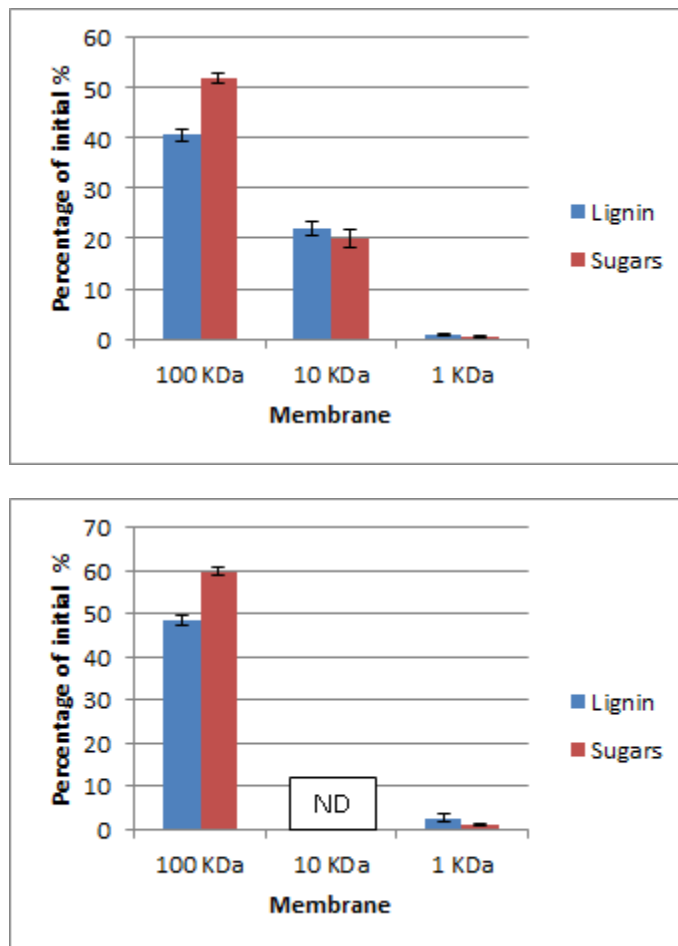


Figure 19: (a) Lignin and sugars in the permeates for CF=5 (top); (b) Lignin and sugars in the permeates for CF=10 (bottom).

According to these results, the 1 kDa membrane insures the maximum retention of lignin and sugars for CF of 5 and 10. In addition, as it was seen previously, this membrane allows also a reasonable flux during the filtration step.

### 4.3.3 Total Solids

Regarding the solids retention, their amount in the concentrate increased by decreasing the membrane porosity and by increasing the concentration factor, as shown in Table 11. In fact, the solids concentration varied from 4.25% in the initial pre-hydrolysate solution to 8.9, 11.1 and 16 % for the 100 kDa, 10 kDa and 1 kDa membranes, respectively, when a CF of 5 was reached. For a CF of 10, the solids obtained were 13.1 and 25.5% using the 100 kDa and 1 kDa membranes, respectively. Water is probably the smallest molecule in the pre-hydrolysate solution, as the concentration factor increased, more water passed through the membrane and the solids were more concentrated. The percentage of solids in the concentrate was directly related to the membrane porosity. These results are in line with our expectations.

Table 11: Solids retention (in the retentate) as a function of membrane porosity and C.F.

Membrane	Solid %	
	C.F = 5	C.F = 10
<b>100 kDa</b>	8.9	13.1
<b>10 kDa</b>	11.1	ND
<b>1 kDa</b>	16.1	25.5

### 4.3.4 Precipitation and filtration of lignin

The procedure for lignin extraction described above was followed. Table 12 shows the amount of sulfuric acid needed for lignin precipitation.

Table 12: Sulfuric acid requirements for lignin recovery as a function of membrane porosity and C.F.

Membrane	C.F	Acid consumption Kg/ Kg of lignin
<b>100 kDa</b>	5	1.47
<b>100 kDa</b>	10	1.38
<b>10 kDa</b>	5	0.96
<b>10 kDa</b>	10	ND <sup>14</sup>
<b>1kDa</b>	5	0.88
<b>1kDa</b>	10	0.96

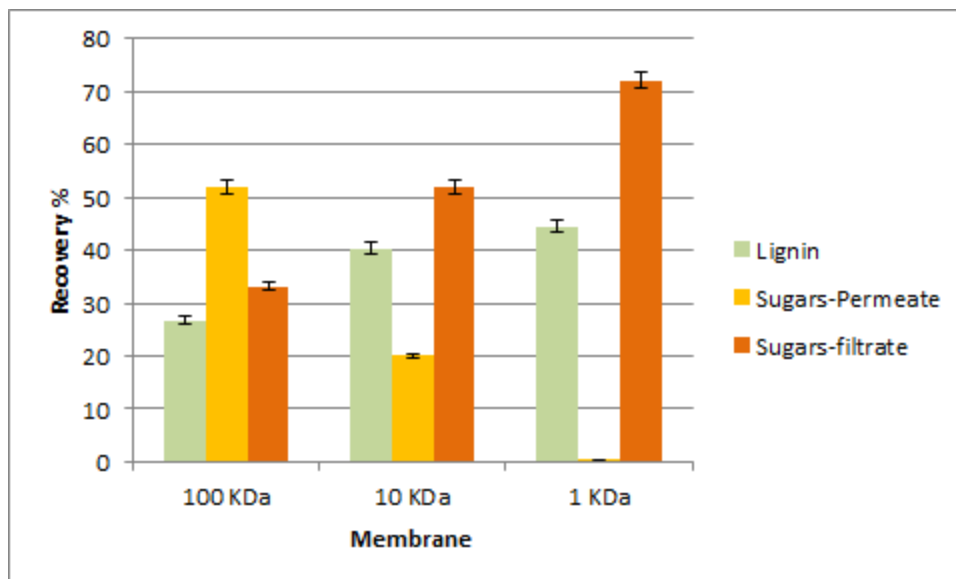
<sup>14</sup> ND: Not determined.



Figure 20 shows the amount of lignin that can be recovered and the amount of sugars in the permeate (during membrane filtration) and in the filtrate (during lignin cake formation). According to the results, it appears that the maximum amount of lignin that can be recovered from the pre-hydrolysate is 44.4% of the initial lignin present in the pre-hydrolysate. This result was obtained using the 1 kDa membrane and a CF of 5. In addition, more than 70 % of the initial sugars can be recovered in the filtrate. These sugars can be used to produce furfural, xylitol, ethanol, butanol and other bio-chemicals. At a CF of 10 with the same membrane, 40% of the initial lignin can be recovered. About 5% less lignin is obtained using the same membrane but with a CF of 10. No significant variation was noticed in the recovery of sugars in this case.

For the 10 kDa membrane, approximately the same quantity of lignin can be recovered, compared to the use of the 1 kDa membrane. However, the amount of sugars in the filtrate was lower by about 20%. This is not desirable, as the sugars will be used to produce high-value products in a subsequent step.

In the 100 kDa membrane case, the lignin and sugars recovery was low. In fact, not more than 28% of the initial lignin and 33% of the initial sugars were recovered from the pre-hydrolysate.



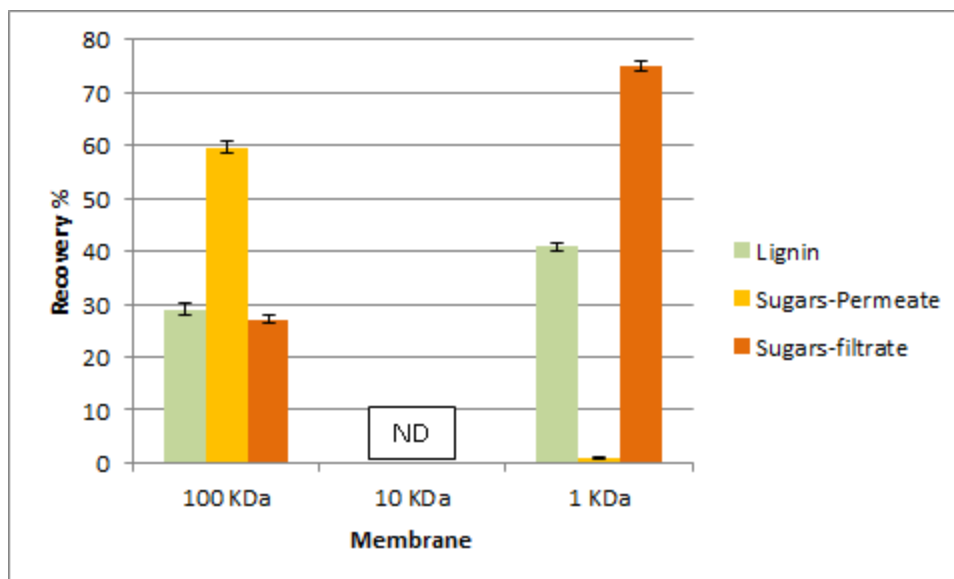


Figure 20: Lignin and sugars in the permeate (during the ultrafiltration step) and in the filtrate (after precipitation, coagulation and lignin filtration step) at CF of 5 (a) and 10 (b).

#### 4.3.5 Lignin characterization

The lignin recovered from the concentrate of the membranes discussed above was analyzed and the results are summarized in Table 13. Most of lignin fractions were well dried and contained more than 92% of total solids. All lignin fractions contained low levels of sodium, sulfur and sugars, indicating that they were pure as no washing step was incorporated.

The calorific value of each fraction was high and ranged from 9800 to 10900 BTU/lb. The calorific value of the 1 kDa membrane lignin (at CF=10) was lower because of its high moisture level (85% of total solids). Thus, all fractions contained small amounts of polysaccharides. The addition of a washing step in the lignin precipitation process might improve the quality and the purity of the lignin.

Table 13: Chemical and physicochemical analyses of the recovered lignin.

<b>Membrane</b>	<b>100 kDa</b>		<b>10 kDa</b>		<b>1 kDa</b>	
<b>CF</b>	5	10	5	10	5	10
<b>Total solids %</b>	94.2	94.2	92.0	ND	93.7	85.8
<b>Sugars %</b>	3.6	5.1	4.0	ND	3.9	3.7
<b>Calorific value (BTU/lb)</b>	10741	10867	10756	ND	10014	9806
<b>Ca %</b>	0.04	ND	0.02	ND	2.80	3.20
<b>Na %</b>	0.00	ND	0.00	ND	0.01	0.01
<b>S %</b>	0.33	ND	0.22	ND	2.30	2.60
<b>Lignin %</b>	96.1	ND	95.7	ND	91.0	90.5

Table 14 shows that the molecular weight obtained using the MALLS detector was almost two times higher than that obtained by the UV detector. This may be related to the principle of operation of each type of detector. MALLS can detect the reflection of the laser when it comes into contact with each lignin molecule, while the UV detector employs a calibration curve which is prepared in general using polystyrene polymers with different molecular weights. Since polystyrene is a linear polymer, whereas lignin is a three-dimensional complex, and a branched molecule, the results obtained by the UV detector and which are extrapolated from the calibration curve may not be very representative. MALLS gives results closer to reality as noticed by other searchers (Kouisni et al., 2012).

These results show that different molecular weight lignin fractions were obtained depending on the type of the membrane used to concentrate the pre-hydrolysate. Indeed, the higher the porosity of the membrane, the higher the average molecular weight of the corresponding lignin fraction. The average molecular weight fractions of lignin present in the concentrates of the 100 kDa and 10 kDa membranes were on the order of 6365 Da and 4690 Da, respectively. Theoretically, the molecular weight of these two fractions should have been greater than 100 and 10 kDa, since filtrates are passed through membrane whose porosity is 100 and 10 kDa, respectively. This can be explained by the presence of a very large quantity of small lignin molecules compared to the number of large lignin molecules. The decrease of the average molecular weight when using the membrane of 1 kDa confirmed this hypothesis. In addition, the molecular weight distribution (polydispersity =  $M_w/M_n$ ) decreased as the membrane porosity was reduced (1.45 at 100 kDa to 1.15 at 1 kDa). This means that the lignin fractions became more homogeneous as the porosity of the membrane was decreased.

Table 14: Molecular weight distribution of the different fractions of lignin.

	MALLS			UV		
	Mw	Mn	Mw/Mn	Mw	Mn	Mw/Mn
<b>Lignin from BL of Kraft SW</b>	12000-18000	4858-10909	1.65-2.47	5615-8020	1284-2814	2.85-4.37
<b>Lignin from BL of Kraft HW</b>	6300-9500	2850-6209	1.53-2.21	2420-3940	793-1705	2.31-3.14
<b>Lignin from PHD 100 kDa-CF=5</b>	6365	4380	1.45	1845	1065	1.72
<b>Lignin from PHD 10 kDa-CF=5</b>	4690	3910	1.20	1935	1120	1.73
<b>Lignin from PHD 1 kDa-CF=5</b>	2810	2440	1.15	1560	920	1.70
<b>Lignin from PHD 100 kDa-CF=10</b>	5670	4350	1.30	1985	1115	1.78
<b>Lignin from PHD 1 kDa-CF=10</b>	2230	1590	1.40	1560	935	1.67

For comparison purpose the molecular weight distribution of softwood (SW) kraft lignin and hardwood (HW) kraft lignin are also presented Table 14. The pre-hydrolysate lignin has lower molecular weight and lower polydispersity compared to SW and HW kraft lignin.

Based on its features and intrinsic properties, the lignin provides opportunities for high-value applications due to its high reactivity (Diop, 2014). The presence of a significant number of functional groups in its structure such as methoxyl, phenolic, hydroxyl aliphatic, benzyl alcohol, and carbonyl groups is responsible for the high reactivity of the lignin (Madhav, 2011). However, lignin is a complex and a three-dimensional highly branched macromolecule with protected functional groups in the interior (Diop, 2014). Therefore, these functional groups cannot be reached easily. Modification of lignin chemically or decreasing its molecular weight is important to significantly widen the range of applications (Diop, 2014). The de-polymerization of lignin is currently one of the most studied methods to modify lignin and improve its reactivity (Diop, 2014; Madhav, 2011). Several de-polymerization techniques have been studied, namely, acid catalytic hydrolysis, alkaline catalytic hydrolysis, reductive de-polymerization, and pyrolysis. De-

polymerization of lignin reduces its molecular weight and increases the rate of the functional groups, providing demethylation of some methoxy groups, thus giving rise to catechol groups (Beauchet et al., 2012; Diop, 2014). Xu, (2015) studied the de-polymerization of Kraft lignin (10000 g /mol) and hydrolysis lignin (20000 g/mol) using low-pressure de-polymerization approach. Lignin fractions with a molecular weight of less than 3000 g/mol were obtained. The pre-hydrolysate lignin, extracted in this work, has a low molecular weight (2800 g/mol) and a high homogeneity ( $M_w/M_n = 1.15$ ) and is suitable for several applications without further processing to depolymerize it.

Analyses of the different functional groups of the lignin fractions are presented in Table 15. In this table, except for the fraction of lignin concentrated 10 times, the number of total hydroxyl units is almost the same for all other fractions of lignin recovered from the pre-hydrolysate and from hardwood black liquor. There are more carboxylic acid groups, free phenolic hydroxyl groups and aliphatic hydroxyl groups in lignin fractions extracted from the pre-hydrolysate than from lignin extracted from hardwood black liquor. However, there are more condensed units in lignin fractions from hardwood black liquor than in lignin fractions from the pre-hydrolysate. The pré-hydrolysate lignin seems to be highly reactive. The presence of a higher content of free phenolic groups and a lower content of syringic groups in the pré-hydrolysate lignin makes it a good candidate for applications in phenol formaldehyde resins. This lignin is also characterized by its high proportion of aliphatic OH groups, and as such is a promising candidate for applications in polyurethanes.

Table 15:  $^{31}\text{P}$  NMR analysis of hydroxyl groups in lignin recovered from pre-hydrolysate and from two hardwood black liquors (expressed in mmol/g).

Lignin sample	1 kDa CF=5	1 kDa CF=10	10 kDa CF=5	HW-1	HW-2
<b>COOH : T, mmol/g</b>	0.26	0.1	0.19	0.12	0.13
<b>COOH : B,</b>	0.12	0.16	0.11	0.12	0.12
<b>Total COOH,</b>	0.37	0.26	0.30	0.24	0.25
<b>Phenolic -OH : G,</b>	0.69	0.57	0.58	0.95	0.95
<b>Phenolic -OH : S,</b>	1.45	1.37	1.42	2.14	2.06
<b>Free Phenolic -OH :</b>	0.14	0.09	0.12	0.01	0
<b>Total phenolic OH,</b>	2.28	2.01	2.13	3.1	3.01
<b>Aliphatic OH (sum),</b>	2.62	1.92	2.71	1.38	1.32
<b>Condensed units : DPM</b>	0.00	0.00	0.00	0.26	0.21
<b>Condensed units : 4-O-5'</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Condensed units : 5-5'</b>	0.29	0.24	0.25	0.32	0.27
<b>Total condensed units</b>	0.29	0.24	0.25	0.58	0.48
<b>Total hydroxyl units</b>	5.57	4.43	5.40	5.3	5.06

Results presented in Table 16 show that the thermal properties of the lignin fractions vary depending on the average molecular weight. Higher molecular weight leads to larger glass transition temperature ( $T_g$ ). This observation correlates with those found in the literature (Garcia et al. 2009). Thus, large lignin molecules resist better to heat and are more difficult to process (higher  $T_g$ ). In contrast, small lignin molecules are easier to deform under the effect of heat and therefore have smaller  $T_g$ .

Table 16: Glass transition temperature of various lignin fractions.

Membrane	100 kDa		10 kDa		1 kDa	
<b>CF</b>	5	10	5	10	5	10
<b><math>T_g</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	133	135	132	N.D	118	123

These results show the role of ultra-filtration/nano-filtration in obtaining the appropriate fraction of lignin for a given application. Fractionating lignin can lead to several types of applications. For example, lignin with low molecular weight can be used as an antioxidant or an antiozonant in the plastic and polymer industry. In these applications, the processing temperature is low. Lignin with moderate molecular weight can be used in the synthesis of phenol-formaldehyde resins. Lignin with high molecular weight (and higher  $T_g$ ) can be used as a substituent of carbon black in tires or as a raw material in the synthesis of carbon fibers. In these applications, higher

processing temperature is employed and higher  $T_g$  is desirable. The molecular weight significantly influences the thermal properties of lignin. In addition, ultrafiltration/nano-filtration can be used as a tool for guiding the right lignin fractions to the right applications. To obtain lignin fractions with a high molecular weight, membranes with a high porosity and a significant CF should be used. Similarly, for fractions of lignin with low molecular weight, membranes having a low porosity and a small CF should be used.

## **4.4 Conclusions**

Three different membranes (100 kDa, 10 kDa, and 1 kDa) were evaluated in order to concentrate a pre-hydrolysate solution of a HW kraft dissolving pulp mill prior to lignin recovery. With the 1 kDa membrane and after a concentration factor of 5, most of the organics were retained with reasonable permeate fluxes. The total solids content in the concentrate was 16% and sufficient to precipitate the lignin after the addition of sulfuric acid. A coagulation step was used before filtration and cake separation. The precipitated lignin was characterized with respect to purity, molecular weight distribution and other chemical properties. The lignin purity was 91% in total solids. Lignin extracted from the pre-hydrolysate has low molecular weight distribution (less than 3000) and lower polydispersity (1.15), compared to HW kraft lignin. The pre-hydrolysate represents a source of low molecular weight lignin suitable for applications where depolymerization of kraft lignin extracted from black liquor is usually applied.

## References

- Ajao, O., Le Hir, M., Rahni, M., Marinova, M., Chadjaa, H., & Savadogo, O. (2015). Concentration and Detoxification of Kraft Prehydrolysate by Combining Nanofiltration with Flocculation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(3), 1113-1122.
- Alén, R., Patja, P., and Sjöström, E. (1979). Carbon dioxide precipitation of lignin from pine kraft black liquor, *Tappi Journal* 62(11), 108-110.
- Alfa. A, 2008, Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, *Revue de littérature*, Centre de développement et de transfert technologique acéricole. Tiré de [http://www.centreacer.qc.ca/uploaded/Publications/78\\_Fr.pdf](http://www.centreacer.qc.ca/uploaded/Publications/78_Fr.pdf).
- Beauchet, R., Monteil-Rivera, F., & Lavoie, J. M. (2012). Conversion of lignin to aromatic-based chemicals (L-chems) and biofuels (L-fuels). *Bioresource technology*, 121, 328-334.
- Crini, G., & Badot, P. M. (2007). *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Univ. Franche-Comté. Taken from : [http://books.google.ca/books?id=stqpsN7Ld7oC&printsec=frontcover&hl=fr&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](http://books.google.ca/books?id=stqpsN7Ld7oC&printsec=frontcover&hl=fr&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false).
- Diop, A; (2014), "Extraction, dépolymérisation et valorisation de la lignine kraft de la liqueur noire", Phd thesis, doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques. Université de Québec à trois rivières. Québec. Taken from: <http://depote.uqtr.ca/7358/1/030674073.pdf>.
- Flickinger, P. Lammi, L. Ernerfeld, B. (2011). Dissolving pulp PEERS. Taken from: <http://www.tappi.org/content/events/11diss/flickinger.pdf>.
- García, A., Toledano, A., Serrano, L., Egüés, I., González, M., Marín, F., & Labidi, J. (2009). Characterization of lignins obtained by selective precipitation. *Separation and Purification Technology*, 68(2), 193-198.
- Kouisni, L., & Paleologou, M. (2015). U.S. Patent No. 8,940,130. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.



- Kouisni, L., Holt-Hindle, P., Maki, K., Paleologou, M. 2012. The Lignoforce system: A new process for the production of high quality lignin from black liquor. *J. Sci. Tech. Forest Prod. Proc.*, 2(4), 6-10.
- Mabee, W. E., Gregg, D. J., & Saddler, J. N. (2005). Assessing the emerging biorefinery sector in Canada. In *Twenty-Sixth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals* (pp. 765-778). Humana Press.
- Madhav, P. P. (2011). Lignin Depolymerisation and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. *Chemical Engineering Technology*, 34(01), 29-41. Doi: 10.1002/ceat.201000270.
- Mendret, J. (2007). Mise au point de méthodes de caractérisation du colmatage de membranes: application à la caractérisation in situ d'un dépôt particulaire en ultrafiltration frontale en lien avec les performances du procédé. PhD Thesis, Institut national des sciences appliquées de Toulouse, France.
- Merewether, J.W.T. Lignin XIV. «The precipitation of lignin from Kraft Black Liquor», *Holzforchung*, Vol 15, n° 6, P 1968-1977 (1961).
- Norgren, M. (2000). Some aspects on the physical chemistry of kraft lignins in aqueous solutions: Theoretical considerations and practical implications. PhD Thesis, mid Sweden University, Sundsvall, Sweden.
- Ohman, F., 2006, «Precipitation and separation of lignin from Kraft black liquor», thesis for the degree of licentiate of engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg (Sweden), 52 pages.
- Ohmann, F., Theliander, H., Tomani, P., and Axegard, P., “Method for Separating Lignin from Black Liquor”, International Patent Application, WO2006/031175 A1 (published March 23, 2006).
- Ohman, F. and Theliander, H., (2007). «Filtration properties of lignin precipitated from black liquor», *Tappi Journal*, Vol.6, No. 7, P 3-9.
- Shi, H., Fatehi, P., Xiao, H., & Ni, Y. (2011). A combined acidification/PEO flocculation process to improve the lignin removal from the pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process. *Bioresource technology*, 102(8), 5177-5182.

- Shi, H., Fatehi, P., Xiao, H., & Ni, Y. (2012). Optimizing the poly ethylene oxide flocculation process for isolating lignin of prehydrolysis liquor of a kraft-based dissolving pulp production process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(14), 5330-5335.
- Thorp, B. (2005). Biorefinery Offer Industry Leaders Business Model for Major Change. *Pulp & Paper*, 79(11),35-39.
- Tran, H. N., Elliott, M., Barham, D., & REEVE, D. (1986). Recovery boiler operation and plugging in Canada. *Pulp & paper Canada*, 87(7), 58-64.
- Wallberg, Ola, Jonsson Ann-sofi, Wimmerstedt Roland. 2003. «Fractionation and concentration of Kraft black liquor lignin with ultrafiltration», *Desalination*, vol 154, 187-199).
- Xu, C. (2015). An Engineering Approach to Valorization of Lignin for Bioproducts via Depolymerization. Communication presented to paperweekcanada, Montreal, Taken from: [www.paperweekcanada.ca](http://www.paperweekcanada.ca).

## **CHAPITRE 5     ARTICLE 2: CHARACTERIZATION OF LIGNIN EXTRACTED FROM A PRE-HYDROLYSATE OF A KRAFT DISSOLVING PULP MILL**

**Adil Mazar<sup>1,2</sup>, Naceur Jemaa<sup>2</sup>, Waleed Wafa Al Dajani<sup>2</sup>, Mariya Marinova<sup>1</sup> and Michel Perrier<sup>1</sup>**

Submitted to "Applied Biochemistry and Biotechnology" in May 2016

<sup>1</sup> Ecole Polytechnique de Montreal, Chemical Engineering Department, Montreal, QC, H3T 1J4

<sup>2</sup> FPInnovations, Pulp, Paper and Bioproducts, 570 St John Blvd, Pointe Claire, QC, H9R 3J9

### **Abstract**

The pre-hydrolysate is an aqueous stream obtained during the production of Kraft-based dissolving pulp process, contains sugars and dissolved organic matters. The purpose of this study to investigate the feasibility of lignin recovery from wood pre-hydrolysate and to characterize the extracted lignin. The optimum conditions for lignin extraction have been determined to be: (a) a filtration temperature of 40°C, (b) a sulfuric acid concentration of 8.5 g/L, and (c) a coagulation time of 180 min. Using these conditions, high filtration rates were obtained and the extracted lignin has a low percentage of impurities (8.3%), a low molecular weight (1270 Da), and a very low polydispersity ( $M_w/M_n = 1.22$ ). Compared to kraft lignin, the pre-hydrolysate lignin has much lower molecular weight and may find niche application. A high lignin recovery rate is possible (52% of the initial lignin content).

### **5.1 Introduction**

The pre-hydrolysate generated during the production of Kraft-based (PHK) dissolving pulp process is a potential source for the production of bio-chemicals. Organic components such as lignin, monomeric and oligomeric sugars, furfural and organic acids are present in the pre-hydrolysate and can be used to produce high value added products. In a dissolving Kraft pulp mill, the pre-hydrolysate is usually mixed with the black liquor and burned to produce steam in the recovery boiler. Several studies were done on pre-hydrolysate valorization (Shi et al., 2011; Shi et al., 2012; Ajao et al., 2015; Liu et al., 2015; Liu et al., 2013; Baktash et al., 2015; Jahan et al., 2012; Wang et al., 2014; Wang et al., 2015; Yasarla & Ramarao, 2012). However, the focus

of all these studies was the valorization of hemicelluloses and organic acid to produce biochemicals and biofuels such as furfural, bio-ethanol, bio-butanol, acetic acid, formic acid, succinic acid. To the best of our knowledge, no studies have been done on the recovery and characterization of the lignin from wood pre-hydrolysate. Lignin in the pre-hydrolysate is considered as a fermentation inhibitor and is removed prior to the conversion of sugars to biochemicals (Shi et al., 2011; Shi et al., 2012 and Ajao et al., 2015). Numerous studies have been conducted to extract lignin from black liquor and various applications have been discussed in literature (Griggs 1985; García et al., 2009; Solange et al., 2007; Sun et al., 1999). Therefore, the aim of this study is to evaluate the potential of extracting lignin from the pre-hydrolysate and subsequently characterizing it to determine suitable applications.

## 5.2 Materials and Methods

### 5.2.1 Raw materials

Wood chips used in this study were a mixture of 65% maple and 35% of aspen obtained from a Canadian kraft dissolving pulp mill. In order to extract hemicelluloses from wood chips, the chips have been subjected to a two-step treatment. The first step consisted in placing the chips in a 56 L-digester and then treating them three times with steam to remove air. Each time, the treatment lasted for three minutes under a pressure of 138 kPa. During the second step (the pre-hydrolysis), an initial liquor-to-wood ratio of 3:1 was employed. The pre-hydrolysis stage was carried out at a temperature of 170 °C for 90 min. About 15 L of pre-hydrolysate were produced per batch. A typical composition of the pre-hydrolysate is presented in Table 17.

Table 17: Composition of the pre-hydrolysate used in this work.

Species	Value
Phenol, g/L	2.1
Furfural, g/L	0.6
HMF, g/L	0.1
Solid, % (w/w)	4.3
Total lignin, g/L	7.6
Acetic acid, g/L	3.4
Formic acid, g/l	0.5
Total sugars, g/L	29
Total monomeric sugars, g/L	5.0
Total oligomeric sugars, g/L	24
pH	3.5

### 5.2.2 Pre-hydrolysate concentration

In order to recover lignin from the pre-hydrolysate, a concentration step (by nanofiltration) was done prior to the acidic precipitation. All concentration experiments were carried out under a temperature of 60 °C, a pressure of 30 bars, and a concentration factor of 5.

The filtration experiments were conducted using a stainless-steel membrane module from Koch Membranes that contained a flat membrane with an effective surface of 28 cm<sup>2</sup>. The membrane system consisted of a pump (capacity of 1.8 L/min), a valve for adjusting the applied pressure, and a filtration module (max hold up volume is 500 mL, max operating pressure is 35 bars, max operating temperature is 90 °C).

### 5.2.3 Lignin recovery optimization

A pre-hydrolysate solution having the composition shown in Table 17 and containing about 7.6 g/L of total lignin was passed through a 1 kDa (1000 MW cut-off) membrane and concentrated by a factor of 5. In the concentrate, the total solids content increased from about 4.3% to about 16%. The concentrate of this step was acidified by adding sulfuric acid (3M). The solution was left to coagulate for about 60-180 min at 73 °C to allow lignin particles to agglomerate and filter easily. After the coagulation-precipitation step, the lignin was separated from the liquid by a simple filtration.

For all the precipitation experiments, the membrane concentrates were heated at 73 °C. The effect of parameters such as sulfuric acid concentration, filtration temperature, and coagulation time on the filtration flux and amount of the recovered lignin, lignin purity, lignin molecular weight, and molecular weight distribution was studied in this work. Four final sulfuric acid concentrations were tested in this study (0, 5.7, 8.5, and 14g/L) using a sulfuric acid solution with an initial concentration of 3 M. Three filtration temperatures were tested in the current study (40, 45, and 50 °C). The coagulation time varied between 1 and 3 hours.

## **5.2.4 Chemical analyses**

### **5.2.4.1 Insoluble lignin**

To determine the amount of the insoluble lignin in each fraction, two 5 mL samples were subjected to acid hydrolysis with sulfuric acid. The final concentrations of sulfuric acid in the samples were adjusted to 2% and 4%. The hydrolysis was conducted in a steam autoclave at a temperature of 121 °C for one hour. The amount of solid residue after the hydrolysis was determined gravimetrically by simple filtration using glass microfiber filters (Whatman, 934-AHTM, diameter 70 mm) and expressed as acid-insoluble lignin.

### **5.2.4.2 Soluble lignin**

The lignin content was determined using a UV-visible spectrophotometer. The absorbance of the filtrate after the acid hydrolysis was measured at a wavelength of 205 nm. When needed, the samples were diluted with deionized water to obtain a final absorbance between 0.2 and 0.8.

### **5.2.4.3 Monomeric sugar content**

The monomeric sugars were determined by an Ion chromatography with a Pulse Amperometric detector and CarboPac<sup>TM</sup> PA1 column. Before analysis, the filtrates were filtered by a syringe-driven filter unit (Millex-SV, 5.00 µm).

### **5.2.4.4 Oligomeric sugar content**

To determine the total sugar content, the samples were hydrolyzed to convert the oligomeric sugars into monomeric sugars. Two 5 mL samples of each fraction were placed in tubes of 15 mL. 100 µL and 200 µL of 1 kg/L sulfuric acid were added to achieve final concentrations of 2% and 4%, respectively. The tubes were then hydrolyzed for one hour in an autoclave at 121 °C. The oligomeric sugar content is equal the total sugar content minus the monomeric sugars measured in section 4.2.4.3 (without acid hydrolysis).

### **5.2.4.5 Sodium and sulfur**

Sodium and sulfur were determined by emission spectroscopy using an emission spectrophotometer Plasma commonly called ICP. The instrument used was a Thermo Fisher Model iCAP6500 Duo.

#### 5.2.4.6 Molecular weight

To determine the molecular weight of the lignin, gel permeation chromatography (also called gel permeation chromatography or size exclusion chromatography) was used. The system contains three columns and three detectors in series. Columns can separate molecules having molecular weights between 100 Da and 1000 kDa. The detectors used were: UV-MALLS (Multi-angle laser light scattering) and IR (Index of refraction). The solvent used to solubilize the lignin was tetrahydrofuran  $C_4H_8O$  (THF).

A solution of BHT-THF (Butylated hydroxytoluene ( $C_{15}H_{24}O$ )-tetrahydrofurane ( $C_4H_8O$ )) having a flow rate of 1mL/min was used as eluent. The analysis was performed after injecting 75mL of the sample. Signal detection was performed using the tow detectors, MALLS and UV.

### 5.3 Results and discussion

The effects of sulfuric acid concentration and temperature filtration on the filtration rate are shown in Figure 21. In general, there is a significant decrease in the filterability as the temperature increases. With no sulfuric acid added, the filterability of the solution after coagulation decreased from 5216 L/(m<sup>2</sup>.h) at 40 °C to 2248 L/(m<sup>2</sup>.h) at 45 °C, and then to 21 L/(m<sup>2</sup>.h) at 50 °C. The same tendency was observed with increasing sulfuric acid concentration in a solution from 0 to 14 g/L. It appears that the acidification has a negative effect on filterability and the best condition was observed when no sulfuric acid was added. At 8.6 and 14 g/L of sulfuric acid, the filterability was similar. However, a very big increase in filterability was observed when no acidification was applied. It is worth mentioning that without acidification the recoverable lignin was only the insoluble lignin in the concentrate. To recover higher lignin amounts, an acidification step should be used in the process. The insoluble lignin has higher molecular weight. With acidification, lignin with lower molecular weight starts to precipitate (Ohman and Theliander, 2007), thus leading to a decrease in the filterability of the solution. At 45 and 50 °C, and after the acid addition, the filterability was low as indicated in Figure 21. At any acid concentration, at a temperature of 40 °C, the filtration rate is significantly improved, compared to temperatures of 45 and 50 °C.

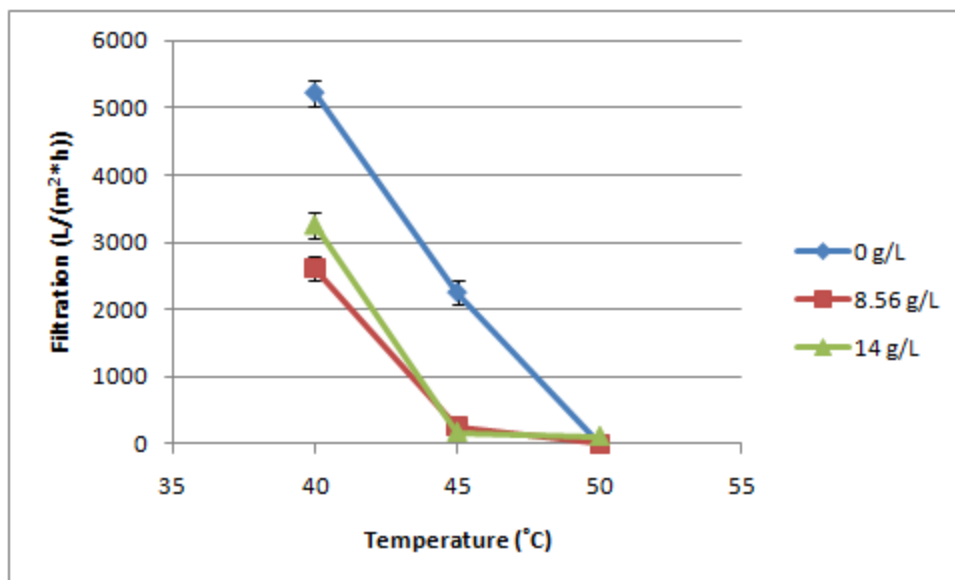


Figure 21: Effect of sulfuric acid concentration and temperature on the filtration flux.

The effect of coagulation time on the filtration rate of the lignin-containing solution is shown in Figure 22. After 60 and 120 min of coagulation, the filtration rates were poor, 25.1 and 33.4 L/(m²·h), respectively. The filterability was increased to 2608 L/(m²·h) when the coagulation time was increased to 180 min. This is logical because giving enough time for the lignin molecules to coagulate correctly can be beneficial for the filtration step. As discussed before, when the concentrate is acidified, more molecules of lignin with a low molecular weight are precipitated. These low molecular weight molecules require time to agglomerate and form larger particles. The particles of lignin should have a reasonable size to obtain a high filtration rate, this can be achieved by allowing sufficient time for the coagulation step. Allowing sufficient time for coagulation is beneficial for the filtration step as a considerable increase in the flux is achieved. As a result, this will reduce the size of the filter and will allow reducing the capital cost of the filtration unit.



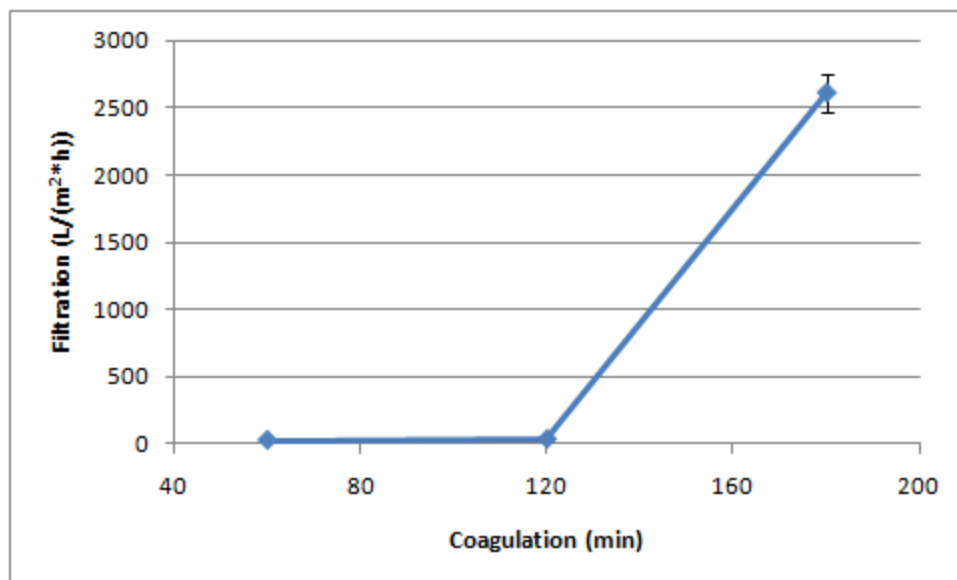


Figure 22: Effect of the coagulation time on the filtration step. Conditions: sulfuric acid concentration 8.56 g/L; filtration temperature 40 °C.

The purity of lignin is an important parameter. Elements such as sulfur, calcium and sodium can be found in the final lignin product. The variation of the level of several elements present in the cake as a function of the coagulation time is shown in Figure 23. The sodium content in the pre-hydrolysate is low since chips were not exposed to white liquor as in the kraft pulping. From this figure, it appears clearly that the purity of the obtained lignin is influenced by the coagulation time. In fact, the percentage of calcium and sulfur decreases significantly as a function of the coagulation time. Calcium, sulfur and sugars levels of 4.5%, 3.7% and 4.0%, respectively were determined when the coagulation time was 60 min. The increase of coagulation time to 180 min led to a decrease in the percentage of calcium (1.5%) and sulfur (1.25%). However, the sugar level increased to 5.5%. As discussed above, a higher coagulation time leads to higher filtration rates which allow soluble species to go easily through the lignin cake and not to be partially retained. Most of the Na, S, and Ca are soluble in the acidified filtrate and are expected to pass through the filter after good coagulation. For this reason, their levels decreased as the coagulation time increased. Most of the sugars are in the oligomeric form and are bound to lignin. As the coagulation time increases, the lignin particles (together with the sugars) become larger and more sugars are precipitated with the lignin. This leads to an increase in the sugar content in the lignin cake.

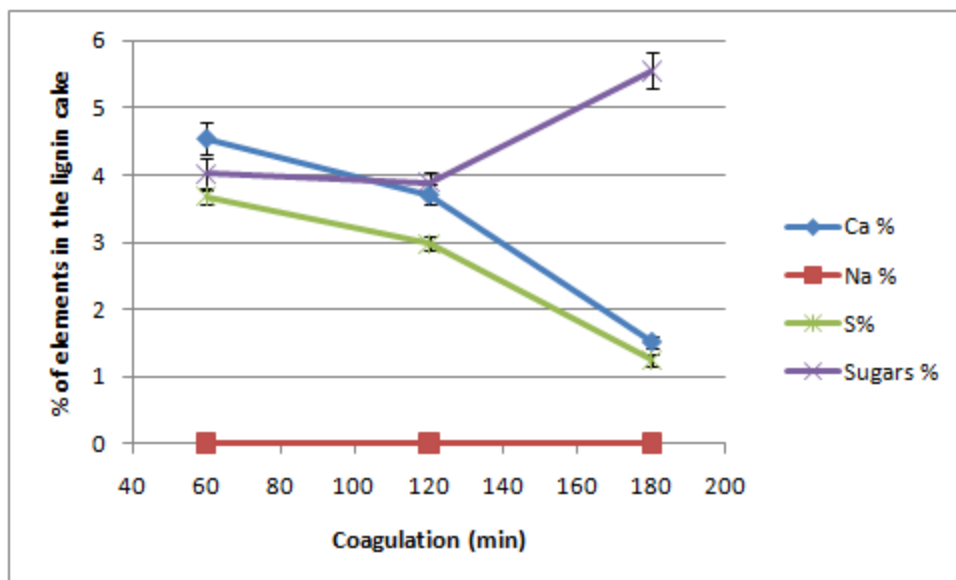
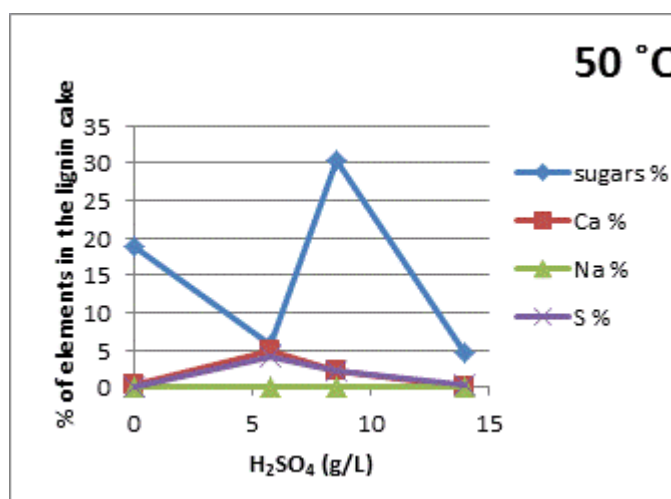


Figure 23: Effect of the coagulation time on sugars, calcium, sodium and sulfur percentage in the lignin cake at a temperature of 40 °C and a sulfuric acid concentration of 8.56 g/L.

Figure 24 presents the percentage of Na, S, Ca and sugars in the lignin cake as a function of the sulfuric acid in the solution at a temperature of 40, 45, and 50 °C. At 14.7 g/L of acid, the Ca, Na, and S content is the lowest at 45 and 50 °C. These temperatures are not recommended as the filtration rates are low as shown in Figure 24. The sugar, Na, Ca, and S contents seem to be almost constant at 40 °C, irrespective of the concentration of the sulfuric acid. Thus, the overall impurities level is the lowest at 40 °C and is at 8.5% when a sulfuric acid concentration of 5.76 g/L was used (4.47% sugars, 0.007 % sodium, 1.79% sulfur and 2.23 % calcium).



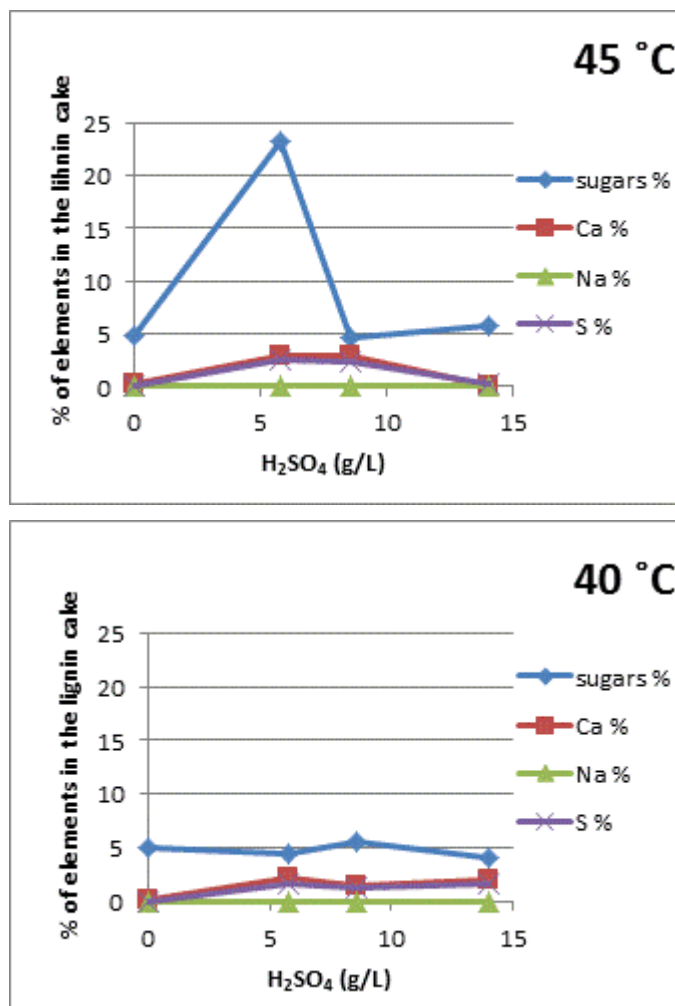


Figure 24: Sugars, calcium, sodium, and sulfur content in the lignin cake as a function of the sulfuric acid concentration and temperature.

The variation of the percentage of lignin recovery as a function of coagulation time is shown in Figure 25 at 40 °C. In fact, a recovery of about 35% of the initial lignin was observed using a coagulation time of 60 min. Increasing the coagulation time to 120 min increases lignin recovery to 40.3%. Further increase to 52 % recovery can be achieved with a coagulation time of 180 min. As the coagulation time is increased, molecules of lignin (which were in suspension) have sufficient time to coagulate and form agglomerates of lignin that are large enough to be retained on the filter cake. At any time, fine lignin particles that did not agglomerate will pass through the cake and the filter. These fine particles are present in a considerable amount when coagulation time is short. A coagulation time of 180 min gave the lowest amount of impurities in the lignin cake as shown in Figure 25. The impurity level was 8.3%.

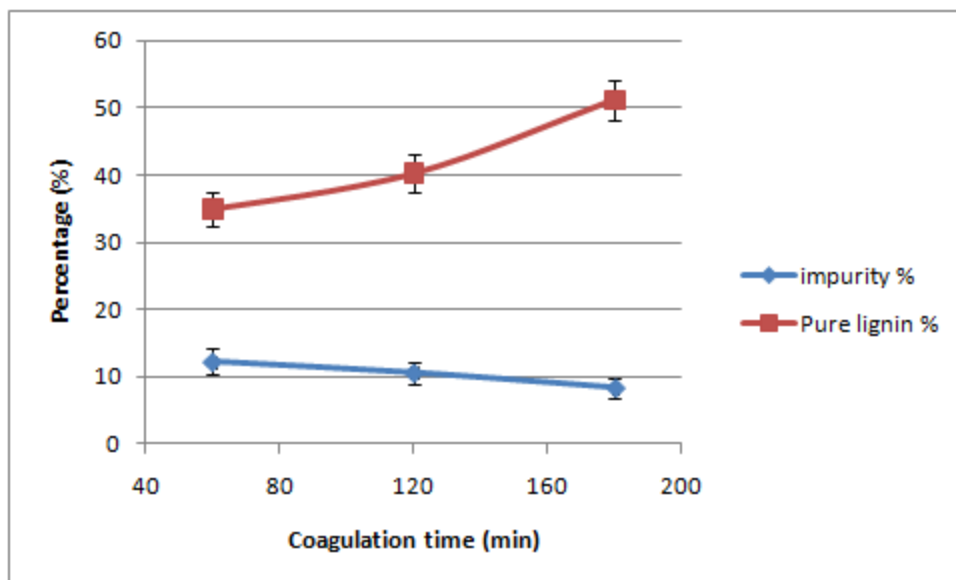


Figure 25: Effect of coagulation time on the amount of recovered lignin and its purity at a temperature of 40 °C and a sulfuric acid concentration of 8.56 g/L.

Figure 26 presents the percentage of lignin recovered as a function of the concentration of sulfuric acid in the solution at 40, 45, and 50 °C. The amount of impurities in the lignin cake is presented in the same figure as well. The highest amount of lignin recovered in this study was 55.4%. It was recovered at 50°C and a sulfuric acid concentration of 8.5 g/L. However, under the same conditions, the cake obtained also contains more than 35% of impurities. At the same temperature of 50°C and at other sulfuric acid concentrations (0, 5.7 and 14g/L), not more than 43% of the initial lignin was recovered. The same observations can be made for the data at 45°C (Figure 26). Even though, more than 40% of the initial lignin was recovered, the cake obtained contained a high percentage of impurities when 5.7 and 8.5 g/L of sulfuric acid were used. Notably, a low percentage of lignin was recovered when no sulfuric acid was used. Except for 0 g/L sulfuric acid concentration, all the experiments carried out at 40°C showed a recovery of lignin higher than 45% and a level of impurities less than 8.5%.

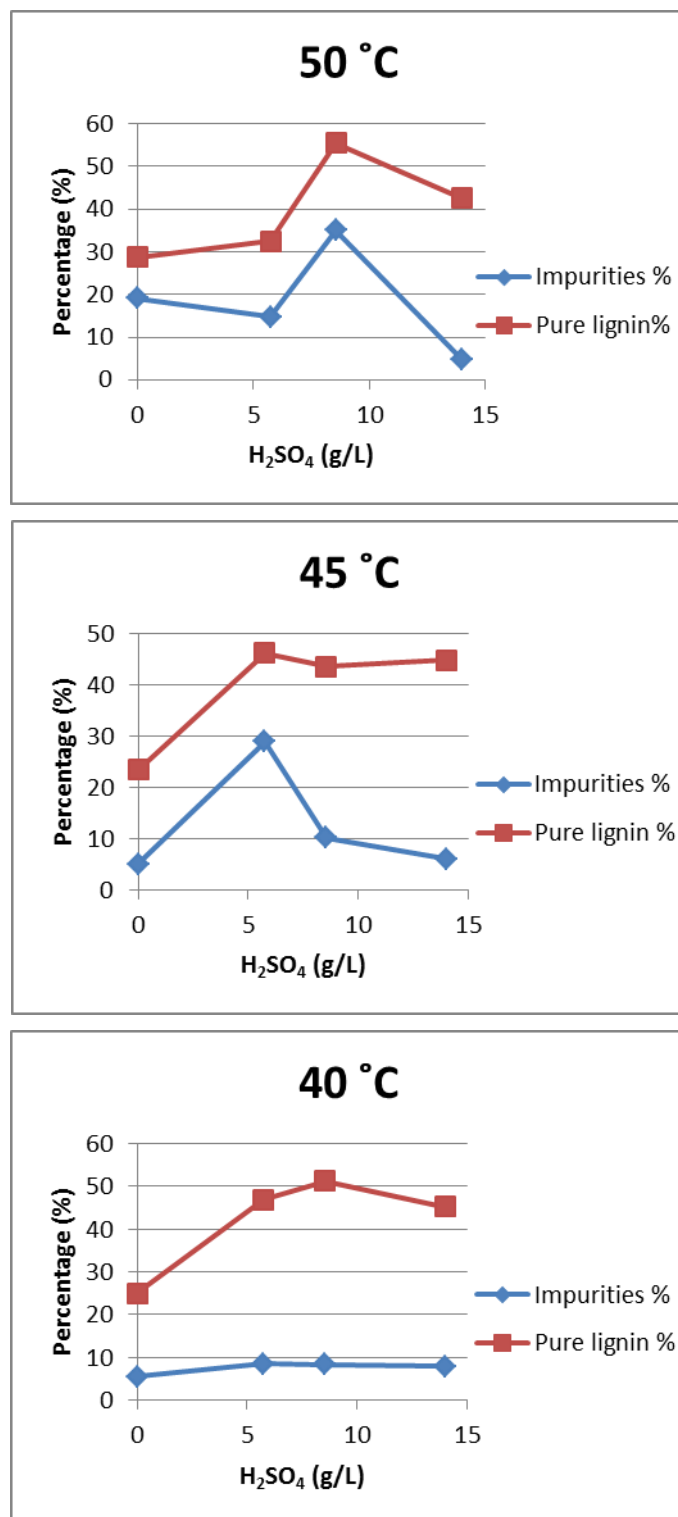


Figure 26: Percentages of lignin recovered and impurities at different filtration temperatures.

Table 18 shows the molecular weight and molecular weight distribution of different fractions of lignin obtained by varying the sulfuric acid concentration, the coagulation time, and the filtration

temperature. According to the results, it appears that these parameters have an effect on the molecular weight distribution of lignin.

Effect of filtration temperature: The first trend that can be observed from the data in Table 18 is that the molecular weight changes as a function of the filtration temperature, as shown for examples in lignin samples A1, B1, and C1. These samples were obtained using the same sulfuric acid concentration (14 g/L), the same coagulation time (180 min), and different temperatures (40, 45 and 50 °C, for A1, B1 and C1, respectively). Using MALLS, molecular weights of 2160, 3280 and 3970 Da were obtained at 40, 45 and 50°C, respectively. The same trend can be observed at other different acid concentrations and coagulation times. In general, at a given acid concentration and coagulation time, data in Table 18 implies that the molecular weight increases as the filtration temperature is increased.

Effect of coagulation time: The coagulation time has also a significant effect on the molecular weight of lignin. Samples D3, D2 and A2 were obtained using the same filtration temperature of 40°C and the same sulfuric acid concentration of 8.5 g/L, but using different coagulation times of 60, 120, and 180 min, respectively. In these samples, a clear decrease in molecular weight (from 2320 to 1890, and then to 1270 Da, respectively) can be observed with the increase of coagulation time. As the coagulation time is extended, small molecules were given more time to coagulate and precipitate, which led to a lower molecular weight distribution.

Effect of acid concentration: It is known that the molecular weight of the precipitated lignin decreases as a function of acid strength in the solution (Ohman and Theliander, 2007). This means that with higher acidity, more molecules of lignin with low molecular weight are precipitated. This trend can be clearly observed with the series of samples A and B in Table 18. When no sulfuric acid is added to the solution, the sample of lignin obtained (A4) had a high molecular weight (4285 Da). Increasing the acid concentration in the solution to 5.4 g/L resulted in a lower molecular weight of 1540 Da (A3). At 8.5 g/L, the molecular weight decreased to 1270 Da (A2). The same trend can be observed with the B samples. The molecular weight of lignin dropped from 4160 Da (B4) (without acidification) to 2610 Da using 5.4 g/L of sulfuric acid (B3). This is expected, as the acid concentration increases, more molecules having low molecular weights are precipitated and contribute to the decrease of the overall molecular weight of the lignin. However, with severe acidification, the molecular weight of the lignin starts to increase.

This is observed when, for example, the concentrate in series A (A1) was acidified using 14.7 g/L of acid. The molecular weight increased from 1270 Da (at 8.5 g/L of sulfuric acid (A2)) to 2610 Da (at 14.7 g/L of sulfuric acid (A1)). For the B serie obtained at 45 °C, the molecular weight decreased when the acid concentration increased from 0 to 5.4 g/L and then it increased as the acid concentration increased. It seems that as temperature increases, high acid concentration does not lead to lower molecular weight of the lignin.

Hardwood kraft lignin (Birch) has a molecular weight distribution of 19650 Da and a polydispersity of 2.7 (Chen & Li, 2000). The latter is a measure of the tightness of the molecular weight distribution. Lignin extracted from the pre-hydrolysate has a lower weight average molecular weight (Mw) and lower polydispersity (Mw/Mn ratio). The pre-hydrolysate lignin should be suitable for some niche applications as an antioxidant or an antiozonant in the plastic and polymer industry.

Table 18: Molecular weight and molecular weight distribution of the recovered lignin.

Lignin precipitation parameters	MALLS			UV		
	MW	Mn	MW/Mn	Mw	Mn	Mw/Mn
A1 (40°C; 14g/l; 3h)	2160	1860	1.16	1590	955	1.66
A2 (40°C; 8.5g/l; 3h)	1270	1040	1.22	1650	975	1.69
A3 (40°C; 5.7g/l; 3h)	1540	1310	1.18	1700	980	1.73
A4 (40°C; 0g/l; 3h)	4285	3725	1.15	1700	1000	1.70
B1 (45°C; 14g/l; 3h)	3280	2555	1.28	1620	910	1.78
B2 (45°C; 8.5g/l; 3h)	2865	2115	1.35	1630	880	1.85
B3 (45°C; 5.7g/l; 3h)	2610	1445	1.81	1315	600	2.19
B4 (45°C; 0g/l; 3h)	4160	3740	1.11	1670	980	1.70
C1 (50°C; 14g/l; 3h)	4015	3090	1.30	1765	1015	1.74
C2 (50°C; 8.5g/l; 3h)	3550	2350	1.51	1465	725	2.02
C3 (50°C; 5.7g/l; 3h)	2890	1980	1.46	1535	740	2.07
C4 (50°C; 0g/l; 3h)	2610	2140	1.22	1715	895	1.92
D2 (40°C; 8.5g/l; 2h)	1890	1095	1.73	1620	800	2.03
D3 (40°C; 8.5g/l; 1h)	2320	1530	1.52	1575	815	1.93

## 5.4 Conclusion

The pre-hydrolysate generated in a kraft dissolving pulp mills usually contains significant amount of lignin. During lignin precipitation from the pre-hydrolysate, parameters such as filtration rate, coagulation time, sugars concentration, mineral element concentration, lignin purity, and molecular weight distribution are very important. The pre-hydrolysate must be first concentrated to increase the solid content. This study showed that a temperature of 40°C, a coagulation time of 180 min and a sulfuric acid concentration of 8.5 g/L are the optimum conditions to maximize lignin recovery from the pre-hydrolysate. About 52% of the initial lignin can be recovered, with a low content of impurities in the lignin cake (8.3%). Compared to hardwood kraft lignin, the precipitated lignin is characterised by having a low molecular distribution (1270 Da), and a very high homogeneity ( $M_w/M_n = 1.22$ ). This lignin is suitable for niche applications.



## References

- Baktash, M. M., Ahsan, L., & Ni, Y. (2015). Production of furfural from an industrial pre-hydrolysis liquor. *Separation and Purification Technology*, 149, 407-412.
- Chen F and Li J. (2000). Aqueous gel permeation chromatographic methods for technical lignins. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 20, 265-276.
- García, A, A Toledano. L Serrano. I Egiús. M González. F Marín. J Labidi. 2009. «Characterisation of lignins obtained by selective precipitation». *Separation and purification technology*, 68, 193-198.
- Griggs, Bruce Frederick, 1985. «Modification of Kraft lignins by sulfomethylation and oxidative sulfonation: structure and mechanisms». Phd thesis, north Carolina state university, department of wood and paper science.
- Jahan, M. S., Liu, Z., Wang, H., Saeed, A., & Ni, Y. (2012). Isolation and characterization of lignin from prehydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production. *Cellul. Chem. Technol*, 46(3-4), 261-267.
- Liu, H., Hu, H., Jahan, M. S., & Ni, Y. (2015). Improvement of Furfural Production from Concentrated PreHydrolysis Liquor (PHL) of a Kraft-Based Hardwood Dissolving Pulp Production Process. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 35(4), 260-269.
- Liu, H.; Hu, H.; Jahan, M.S.; Ni, Y. Furfural formation from the pre-hydrolysis liquor of a hardwood kraft-based dissolving pulp production process. *Bioresource Technology* 2013, 131, 315–320.
- Ohman Frederik and Hans Theliander, 2007. «Filtration properties of lignin precipitated from black liquor», *Tappi Journal*, Vol.6, No. 7, 3-9.
- Shi, H., Fatehi, P., Xiao, H., & Ni, Y. (2011). A combined acidification/PEO flocculation process to improve the lignin removal from the pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process. *Bioresource technology*, 102(8), 5177-5182.
- Shi, H., Fatehi, P., Xiao, H., & Ni, Y. (2012). A process for isolating lignin of pre-hydrolysis liquor of kraft pulping process based on surfactant and calcium oxide treatments. *Biochemical Engineering Journal*, 68, 19-24.

- Solange I. Mussatto, Marcela Fernandes, Ine's C. Roberto, 2007, «Lignin recovery from brewer's spent grain black liquor», *Carbohydrate Polymers*, 70, 218-223.
- Sun RunCang., Tomkinson Jeremy., Bolton James., 1999, «Effects of precipitation pH on the physico-chemical properties of the lignins isolated from the black liquor of oil palm empty fruit bunch fibre pulping», *Polymer degradation and stability*, 63, 195-200.
- Wang, Q., Jahan, M. S., Liu, S., Miao, Q., & Ni, Y. (2014). Lignin removal enhancement from prehydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production by laccase-induced polymerization. *Bioresource technology*, 164, 380-385.
- Wang, Q., Liu, S., Yang, G., & Chen, J. (2015). Modeling laccase-induced lignin removal in prehydrolysis liquor from kraft-based dissolving pulp production. *Bioresource technology*, 175, 638-641.
- Yasarla, L. R., & Ramarao, B. V. (2012). Dynamics of flocculation of lignocellulosic hydrolyzates by polymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(19), 6847-6861.

## CHAPITRE 6     ARTICLE 3: FURFURAL PRODUCTION FROM A KRAFT DISSOLVING PULP MILL PRE-HYDROLYSATE

Adil Mazar<sup>1</sup>, Naceur Jemaa<sup>2</sup>, Waleed Wafa Al Dajani<sup>2</sup>, Mariya Marinova<sup>1</sup> and Michel Perrier<sup>1</sup>

Submitted to "Biomass & Bioenergy Journal" in December 2016

<sup>1</sup> Ecole Polytechnique de Montreal, Chemical Engineering Department, Montreal, QC, H3T 1J4

<sup>2</sup> FPInnovations, Pulp, Paper and Bioproducts, 570 St John Blvd, Pointe Claire, QC, H9R 3J9

**Abstract:** This paper focuses on the production of furfural from a simulated kraft dissolving pulp mill pre-hydrolysate solution that is rich in pentoses. Presently, this stream at the mill is mixed with the black liquor and burned to recover some of the energy needed for the process. However, this pre-hydrolysate would have a higher potential if used as a feedstock for furfural production. This work demonstrates a novel approach to produce furfural in high yields that relies on adding the sulfuric acid only when the desired reaction temperature is reached, and on the removal of the furfural as it is generated in the reactor. By applying this concept on the pre-hydrolysate, a furfural yield of 76% can be obtained at 240 °C and 2.5 g/L of sulfuric acid. In other approaches where the acid is initially mixed with the pre-hydrolysate, furfural yield varies between 54 and 65% depending on whether furfural is left in the reaction medium or removed as it is formed, respectively.

Maximization of furfural production has also been studied in this work by varying the sulfuric acid dosage (1-5 g/L) and the reactor temperature (160-260 °C). The highest furfural yield of 77.6% can be obtained when a sulfuric acid concentration of 3.6 g/L and a temperature of 240°C are used for the pre-hydrolysate solutions. When lignin is removed from the pre-hydrolysate prior to furfural production, the highest furfural yield is 72.6 % at 220 °C and 3.6 g/L of sulfuric acid.

Keywords: Furfural, kraft dissolving pulp process, pre-hydrolysate, lignin, acetic acid

### 6.1 Introduction

In the dissolving kraft pulp process, a pre-hydrolysis step is used to remove the hemicelluloses prior to production of pulp with high cellulose content. The pre-hydrolysate generated in this step is rich in monomeric and oligomeric sugars and lignin (Baktash et al. 2015). This stream is

usually mixed with black liquor and is used as a fuel to produce energy in the recovery boiler (Saeed et al., 2011; Barbosa et al., 2014). However, its calorific value is low because it contains more hemicelluloses than lignin (Barbosa et al. 2014; Christopher, 2012). The conversion of the sugars to other bio-chemicals would therefore be an interesting option that allows pulp mills to diversify their product portfolio and increase their revenues. This stream is rich in pentoses (C5 sugars) since hardwood is employed in most dissolving kraft pulp mills. The conversion of the sugars to furfural by an acid hydrolysis step, for example, was earlier proposed (Barbosa et al., 2014) and is still worth investigating.

Furfural is one of the important platform chemicals considered in the forest biorefinery. It is used as a solvent to separate saturated compounds from unsaturated ones in oil refineries (Christopher, 2012). Furfural is employed in the synthesis of a considerable number of chemicals in the pharmaceutical, agrochemical and the plastic industries (Dias et al., 2006). Furfural is also used to synthesize second-generation biofuels such as methylfuran. Methyltetrahydrofuran (MTHF) which is one of the most important components of P-series fuels (a mixture of ethanol, methyltetrahydrofuran, pentane and butane) is also produced from furfural (Chheda et al., 2007; Weingarten et al. 2010).

Currently, furfural is produced from lignocellulosic biomass such as corn and sugarcane bagasse by dehydration of pentoses present in lignocellulosic raw material (Mamman et al., 2008; Avignon et al., 1990; Quin, 1991). No considerable changes were made in relation to the industrial furfural production processes during the last 90 years (Mamman et al., 2008). Quaker Oats was the first industrial furfural producer using oat hulls as raw materials and sulfuric acid as a catalyst. The process consists mainly of mixing the raw material with 6 w% sulfuric acid, then, injecting steam to the mixture in order to increase the temperature of the solution and consequently producing furfural (Zeitsch, 2000). The furfural produced is stripped simultaneously by the injected steam; however, the process presents several disadvantages (Zeitsch, 2000; Comer, 2008) such as:

- Low yield that does not exceed 50%;
- Long residence time (about 5h);
- Losses of about 16% of the produced furfural in the residue;
- High steam consumption.

Recently, furfural attracted the attention of several researchers. Numerous studies were published in relation to the production of furfural from biomass and several pathways were also developed in order to improve the furfural yield. The evaluation of different types of catalysts such as sulfuric acid, hydrochloric acid, nitric acid, phosphoric acid, maleic acid, acetic acid, formic acid, zeolite, metallic oxide (ZnO, TiO...) was investigated in various studies. The effect of the dehydration of sugars in one step or two steps on furfural yield was also studied (Moreauet al., 1998; Dias et al., 2005; Dashtban et al., 2012).

Several researchers have been interested in the production of furfural from biomass using metal chlorides since chloride ions significantly improve the yield of furfural production (Mao et al., 2012; Yang et al., 2012; Xing et al., 2011; Binder et al., 2010; Enslow and Bell 2015). Rong et al. (2012) questioned the effect of sodium chloride NaCl and iron trichloride (FeCl<sub>3</sub>) on the yield of furfural in a biphasic system from xylose. The authors showed that the concentration and type of salt directly affected the yield of furfural. Marcotullio and De Jong (2011) studied the conversion kinetics of acid-catalysed D-xylose. The aim was to improve the yield by the addition of halide ions such as chloride, bromide and iodide. The results of this study showed that the presence of metal halides in an acid solution of xylose improved the kinetics of the reaction by promoting the formation of the 1,2-endiol structure and consequently the formation of furfural. In the presence of 5 w% NaCl in 2.92 g/L HCl, the authors obtained a maximum furfural yield of 81.3%. The same observation was done by Mandalika and Runge (2012) who reported that salt addition facilitated the furfural formation reaction and resulted in increased yield, possibly via promotion of the 1,2-endiol form of sugar. Using xylose concentrations of 17.6% by weight, a maximum yield of 58% was obtained in the presence of 100 g/L chloride, whereas the yield which was obtained under similar conditions but in the absence of chloride was only 41%, which demonstrates, according to the authors, the favorable effect of metal halides on the yields of furfural. The use of halides has shown its positive effect on improving the yield of furfural in several investigations. However, these products are not yet accepted in pulp and paper mills because they are not compatible with their processes.

The effect of using a bi-phasic system (aqueous phase and organic phase) on furfural yield was also investigated. The aqueous phase usually contains an acid (HCl or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and water or a mixture of water and dimethyl sulphoxide (DMSO) (Dashtban et al., 2012). The organic phase is composed of organic solvents having a great potential to absorb furfural such as

methylisobutylketone (MIBK), MIBK-2-butanol, tetrahydrofuran (THF) or dichloromethane (DCM) (Rinaldi and Schuth, 2009). In this system, furfural is produced in the aqueous phase and simultaneously transferred to an organic phase (Dashtban et al., 2012; Cai et al., 2014). In this case, the reaction medium (aqueous phase) contains only a limited amount of furfural because the latter, once formed, is transferred spontaneously to the other phase. Since furfural is captured in the organic phase, it is protected against the attack of hydronium ions, thereby avoiding the formation of degradation products and improving the yield of furfural production (Dashtban et al., 2012; Cai et al., 2014).

Even though the use of a biphasic system leads in most cases to improvement in furfural yield (Chheda et al., 2007; Weingarten et al., 2010; Dashtban et al., 2012; Xing et al., 2011; Rong et al., 2012; Cai et al., 2014; Vom Stein et al., 2011; Lehnen et al., 2001), it is still far from being the best technique to be implemented on an industrial level. Indeed, the presence of acid, salt and the use of two phases (the aqueous phase and the organic phase) in a single process is difficult from an operational standpoint. In addition, the solvent, acid and salt must be recovered to obtain an economically viable process (Dashtban et al., 2012). Thus, this recovery process could be done on a laboratory scale, but would be complex and costly on an industrial scale (Dashtban et al., 2012). Liquid-liquid extraction may not be the most cost-effective way to produce furfural on an industrial scale. The use of solvents poses cost problems and requires the installation of additional recovery systems. In addition, many industrial solvents are known to be hazardous to human health, so concerns related to flammability and environmental aspects (because of their processing) may prevent their use in modern bio-refineries (Mandalika and Runge, 2012).

Typically, the reaction temperature in most industrial furfural production processes ranges from 153 to 184 ° C (Dias et al., 2010). These temperature values are insufficient to boil the lignocellulosic solution (a mixture of biomass and acid) (Zeitsch, 2000). As a result, the majority of the furfural produced remains in the aqueous phase, which leads to the formation of undesirable products due to side reactions such as condensation and polymerization reactions which depend on the residence time of furfural in the solution (Zeitsch, 2000), the composition of the reaction medium, its temperature, and the type and the concentration of acid used. These side reactions can only take place in the aqueous phase (Zeitsch, 2000) characterized by its hot temperature and acidity (two important parameters that favor side reactions). Thus, the longer the

residence time of the furfural in the aqueous phase, the higher the chance of secondary reactions taking place and resulting in low furfural yield (Zeitsch, 2000).

In order to reduce this high level of secondary reactions and to achieve high yield, we propose a system that avoids prolonged exposure of furfural molecules to other active species in the hot liquid phase. This can be done in two steps. The first step is to add the acid (catalyst) after the desired reaction temperature has been reached (new idea). Consequently, this will minimize any secondary reactions with furfural during the heating up stage. The second step consists of removing the furfural from the liquid phase as soon as it is produced by rapidly cooling down the vapor phase, thus avoiding losses due to the secondary reactions (polymerization and condensation). To carry out this work, we used a Parr reactor which we modified to produce and simultaneously separate furfural. By increasing the temperature above the boiling temperature of the reaction medium, two phases (an aqueous phase and a vapor phase) are instated inside the closed reactor. When the pressure increases, the extraction of the furfural formed in the system is facilitated. Moreover, a novel acid injection system is added to the Parr reactor. It is a system that allows us to add acid when the desired reaction temperature is reached (from 160 °C to 260 °C). As the pressure inside the reactor is higher than the atmospheric pressure, a much higher pressure is applied using nitrogen gas to inject the acid.

## 6.2 Materials and Methods

### 6.2.1 Wood chips

Wood chips used in this study were a mixture of maple (65 w%) and aspen (35 w%) from 30 year old trees provided by a Canadian dissolving pulp mill. They were cut to have a size of 2 to 8 mm. The composition of the wood species in terms of cellulose, hemicellulose, lignin and extractive is presented in Table 19.

Table 19: Composition of aspen and maple wood chips (weight based on dry basis) (Ajao, 2014).

Wood	Cellulose %	Hemicellulose %	Lignin %	Extractives %
Aspen	50	23	24	3
Maple	44	23	31	2

### 6.2.2 Pre-hydrolysis generation

To extract the hemicelluloses from wood chips a 56 L-digester was used. The chips were treated in two steps. In the first step, chips were impregnated with steam at 138 kPa for three times at three minutes to remove air. In the second step, the pre-hydrolysis was carried out at a temperature of 170 °C for 90 min. A liquor-to-wood mass ratio of 3:1 was employed. At the end of this step, the pre-hydrolysate was removed from the digester. The composition of the pre-hydrolysate is given in Table 20.

Table 20: Composition of the pre-hydrolysate used in this work.

Parameter	Value
Phenol, g/L	2.1
Furfural, g/L	0.6
HMF, g/L	0.1
Solid, % (w/w)	4.3
Total lignin, g/L	7.6
Acetic acid, g/L	3.4
Formic acid, g/l	0.5
Total sugars, g/L	29.2
Total monomeric sugars, g/L	5.0
Total oligomeric sugars, g/L	24.2
pH	3.5

The sugar composition of the pre-hydrolysate is presented in Table 21. Most of the sugars (about 83%) are in the oligomeric form and, as expected, xylose is the major constituent of sugars in the solution. Total content of hexoses (C6 sugars) is only about 16%.

Table 21: Sugar content of the produced pre-hydrolysate.

Sugars	Arabinose	Galactose	Glucose	Xylose	Mannose	Total
Monomers	0.88	0.381	0.152	3.45	0.138	5.00
Oligomers	0.00	0.608	1.270	20.4	2.058	24.3

### 6.2.3 Furfural production process

It is known that during furfural production a high concentration of furfural in the reactor causes several side reactions (Zeitsch, 2000). The residence time in the reactor is an important factor to consider as well. For this reason, it is important to reduce the contact time between furfural and



the reaction medium by removing it as soon as it is formed. The process described in this paper is based on the following principles:

- The use of a bi-phasic system: a liquid-vapor medium in the reactor is used. Once furfural is produced in the liquid phase, it is transferred to the vapor phase. The latter is recovered as a condensate after removing the vapor from the reactor and cooling it using a condenser. This approach decreases the possibility of having undesirable side reactions.
- Addition of the acid: the catalyst is added to the reaction medium when the desired reaction temperature of the experiment is reached. This will considerably reduce the residence time of furfural and its degradation.

The schematic illustration of apparatus used for the production of furfural is presented in Figure 27. It is a Parr reactor supplied by Parr Instrument Company (Model: 4572). The reactor is equipped with a pressure gage and thermocouple to measure the pressure and the temperature inside the reactor. The reactor has been modified by adding an acid injection point and a condenser. Sulfuric acid is injected by opening a valve and applying a pressure higher than the reactor pressure. Cold water is used in the condenser to cool the vapor and the furfural solution is collected in a separate vessel. The set-up allows the injection of nitrogen to help in vapor removal if needed.

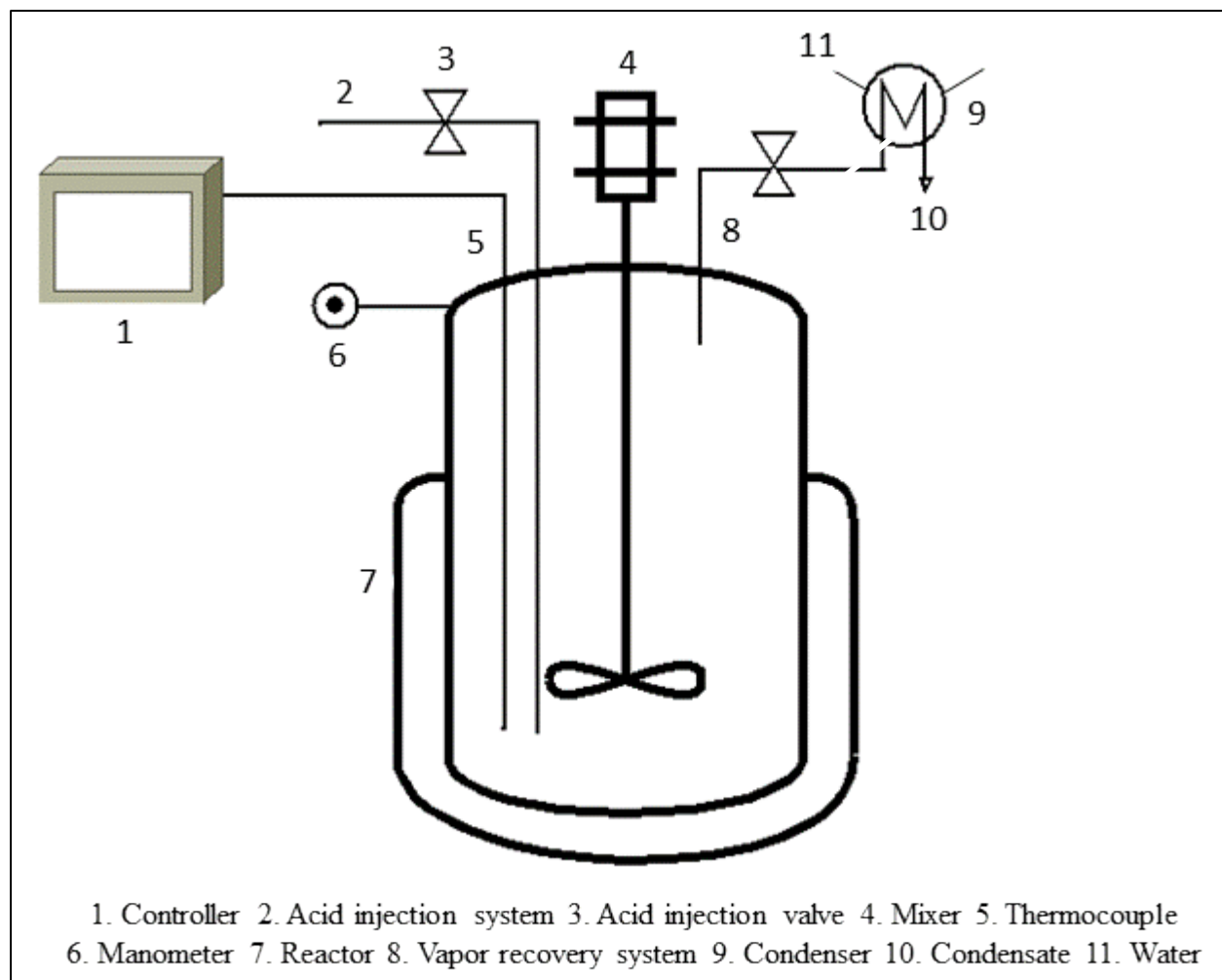


Figure 27: Schematic illustration of the apparatus used to produce furfural.

#### 6.2.4 Furfural production from synthetic solutions of xylose

This study aims to determine the optimum conditions (temperature, concentration of sulfuric acid) for furfural production using the apparatus shown in Figure 27. Synthetic solutions (1000 cm<sup>3</sup>) containing xylose and acetic acid were prepared and processed at different temperatures (160-260 °C) and different sulfuric acid concentrations (1-5 g/L). The effect of these parameters on furfural yield was investigated.

#### 6.2.5 Furfural production from the pre-hydrolysate

The produced pre-hydrolysate was used to produce furfural. Several process parameters such as concentration of sulfuric acid (1-5 g/L) and temperature (220-260 °C) were varied to determine

the optimum conditions. For the purpose of comparison, the currently used approaches A and B were evaluated in terms of furfural yield together with our proposed approach C as follows:

**Approach A:** the acid was initially added to the pre-hydrolysate in the reactor before starting to heat the solution. The temperature and the reaction time were fixed. The furfural produced was not removed from the reactor as soon as it was produced. At the end of the reaction time, the solution was removed from the reactor after cooling.

**Approach B:** the acid was initially added to the pre-hydrolysate in the reactor before starting to heat the solution. The temperature of the reaction was fixed. However, in this case, the furfural was removed from the reactor as soon as it was produced using the set-up described in Figure 27. The vapor which contains the furfural was then condensed using a condenser.

**Approach C:** The pre-hydrolysate was placed in the reactor and heated to the desired temperature. Sulfuric acid was then added to the pre-hydrolysate. The furfural produced was removed from the reactor as soon as it was formed as described above.

Approach C was adopted for the rest of this study because it is the approach which gives the highest yield. The effect of the addition of sodium bisulfate ( $\text{NaHSO}_4$ ), sulfurous acid ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) and sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) on furfural yield from pre-hydrolysate was investigated. The effect of concentrating and diluting the pre-hydrolysate on the furfural yield was also studied. The use of nitrogen to enhance the removal of furfural from the reactor was evaluated.

### 6.2.6 Furfural production after lignin removal from the pre-hydrolysate

In this study, nanofiltration was employed to increase the total solid content of the pre-hydrolysate in order to facilitate the lignin removal. A membrane (MPF-36) was supplied by Koch Membranes with a porosity of 1 KDa was used at 60 °C and 3 MPa (characteristics of the membrane: material (composite, hydrophilic), max pressure (3.5 MPa), max temperature (70 °C), maximum pH range (1-13), effective surface area ( $28 \text{ cm}^2$ )). The concentrate was heated at 73 °C and acidified at pH=1 with sulfuric acid and then left to coagulate for three hours. After the coagulation step, the mixture was filtered to remove lignin. The filtrate was mixed with the permeate of the nanofiltration step and used to produce furfural. The production of furfural under various conditions was investigated.

## 6.2.7 Analysis

### 6.2.7.1 Sugar analysis

The monomeric sugars were determined by an ion chromatography with a Pulse Amerometric detector and CarboPac<sup>TM</sup> PA1 column. Before analysis, the samples were filtered by a syringe-driven filter unit (Millex-SV, 5.00  $\mu\text{m}$ ). To determine the total and the oligomeric sugars in each sample, the oligomeric sugars were hydrolyzed to monomeric sugars. Two samples of 5  $\text{cm}^3$  of each fraction were placed in tubes of 15  $\text{cm}^3$  and treated by 100  $\text{mm}^3$  and 200  $\text{mm}^3$  of 1000 g/L sulfuric acid to achieve final concentrations of sulfuric acid of 2 w% and 4 w%, respectively. The tubes were then placed for one hour in an autoclave at 121  $^{\circ}\text{C}$ . The concentration of the measured sugars presents the total sugars. The oligomeric sugar concentration is simply the difference between the total and the monomeric sugar concentrations.

### 6.2.7.2 Furfural and hydroxyl-methyl-furfural analysis

The concentration of 2-furaldehyde (furfural) and 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) were determined using a Waters 2695 Alliance HPLC Separation Module with a 2996 Photo Diode Array Detector. A Nova-Pak C18, 4 $\mu\text{m}$ , 3.9 mm x 150 mm column was used for the separation. The analysis was carried out using two mobile phases: A [methanol (5%), acetic acid (2%), and water (93%)] and B [methanol (90%), acetic acid (2%), and water (8%)]. The gradient elution program was as follows: 10 min (100% A), 20 min (90% A and 10% B), 1 min (25% A and 75% B), 1 min (50% A and 50% B), and 13 min (100% A). The flow rate was adjusted to 1.0  $\text{cm}^3/\text{min}$  and the injected volume was 10  $\text{mm}^3$ . The Photo Diode Array Detector was operated at a resolution of 1.2 nm in the wavelength range of 210-350 nm. Furfural and HMF were detected at 278 and 284 nm, respectively.

Prior to all the IC and HPLC-injections, the samples were centrifuged for 5 min at 1256.6  $\text{rad.s}^{-1}$  and then filtered through 0.45  $\mu\text{m}$  syringe filters.

### 6.2.8 Calculation

The xylose conversion, furfural yield and furfural selectivity were calculated as shown below.

$$\text{Conversion} = \frac{n(\text{Xylose})_i - n(\text{Xylose})_f}{n(\text{Xylose})_i} \times 100\%$$

$$\text{Yield} = \frac{n(\text{Furfural})_p}{n(\text{Xylose})_i} \times 100\%$$

$$\text{Selectivity} = \frac{\text{Yield}}{\text{Conversion}} \times 100\%$$

- $n(\text{Xylose})_i$  represents the number of moles of xylose initially present in the solution
- $n(\text{Xylose})_f$  represents the number of moles of xylose remaining in solution at the end of the reaction
- $n(\text{Furfural})_p$  represents the number of mole of furfural obtained at the end of the reaction

## 6.3 Results and discussion

### 6.3.1 Furfural production from synthetic xylose solutions

Synthetic xylose solution was used to produce furfural as described previously. The xylose content was 18 g/L and the acetic acid content was 6 g/L. The reaction temperature varied from 160 to 260 °C while the sulfuric acid added ranged from 1 g/L to 5 g/L.

Figure 28 shows the furfural yield produced from the synthetic xylose solutions as function of the sulfuric acid concentration and the temperature inside the reactor. According to the figure, it appears clearly that the furfural yield increased significantly with temperature and sulfuric acid concentration. It increased by more than 40% (from 16 to 60%) when the temperature changed from 160 °C to 220 or 240 °C (at 2.5 g/L of sulfuric acid for example). The yield dropped from 38.1% to 7.9% or from 64.7% to 45.9% at 180 and 220 °C, respectively, when the sulfuric acid concentration varied from 5 g/L to 1 g/L. The highest yield (64.7%) was obtained at 220 °C and at a sulfuric acid concentration of 5 g/L. Furfural yields of 62.3% and 60.2% were observed at temperatures of 220 °C and 240 °C, with sulfuric acid concentrations of 3.6 and 2.5 g/L, respectively.

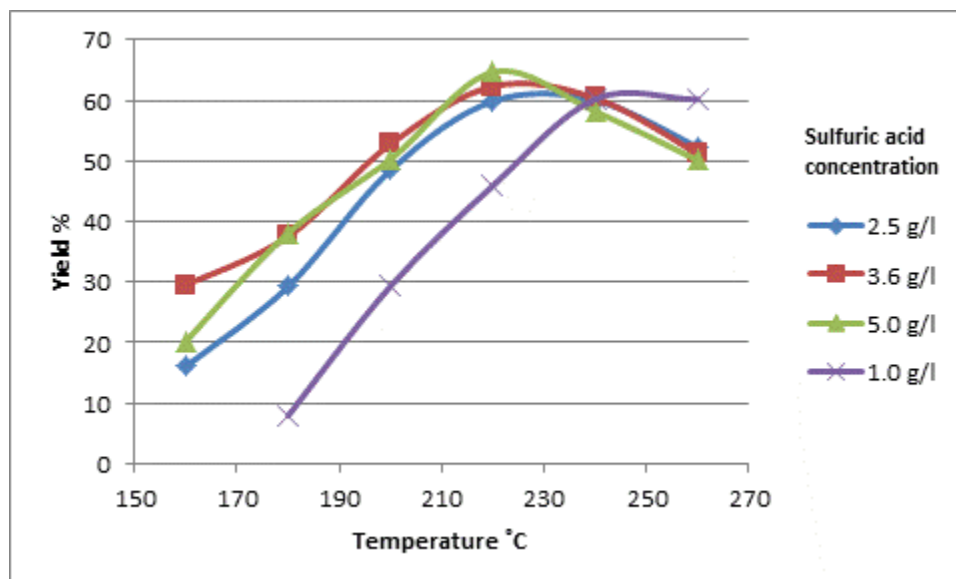


Figure 28: Effect of temperature and sulfuric acid concentration on molar furfural yield.

### 6.3.2 Effect of xylose concentration on furfural yield from synthetic solution of xylose

The effect of xylose concentration was also investigated as shown in Figure 29. At 240 °C and a sulfuric acid concentration of 2.5 g/L, the furfural yield was found to be dependent on the initial xylose concentration. In fact, the furfural yield increased as the xylose concentration increased from 5.4 g/L (where the furfural yield was 47%) to 41.6 g/L (where the furfural yield reached a maximum value of 63%). Beyond 41.6 g/L of xylose, the furfural yield decreased as the xylose concentration increased. This is in disagreement with the work of Xing et al. (2011) who reported that the furfural yield decreased as the concentration of xylose increased. The same observation was done by Weingarten et al., Yemis and Mazza, and Liu et al. (2010, 2011, 2013). Weingarten et al. (2010) reported that increasing the xylose concentration from 5 to 15 w% leads to about 50% decrease in furfural yield.

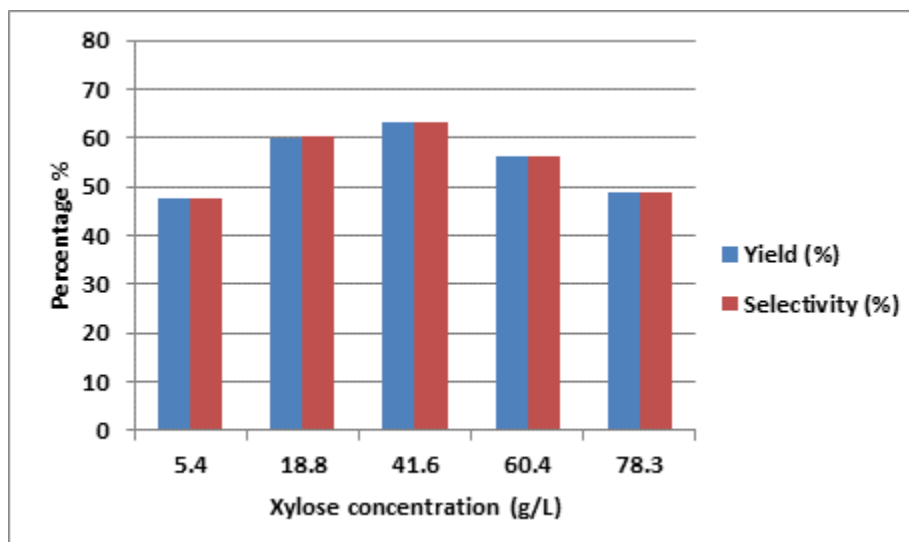


Figure 29: Initial xylose concentration effect on furfural yield and selectivity at 240°C and 2.5 g/L of sulfuric acid.

### 6.3.3 Process efficiency

The three approaches for furfural production discussed earlier were investigated. Figure 30 compares the overall furfural yield of these approaches.

Using the same conditions, approach (A) presents the lowest furfural yield at 54%. On the other hand, a furfural yield of about 65% was achieved when approach (B) was used. In approach (A) furfural remained in the reactor during all the reaction time, while in approach (B) furfural was removed as soon as it was produced and carried by the vapor phase. The long residence time or the exposure of furfural to the reaction environment led to the destruction of furfural by side reactions (Quin, 1991). At a certain level, furfural can react with itself, lignin, sugars (Quin, 1991, Liu et al., 2013), intermediate molecules, and other species (Zeitsch, 2000). As a result, the furfural yield decreased. When furfural was removed from the reaction medium as soon as it is produced, a significant improvement of furfural yield was observed (Zeitsch, 2000). In approach (C) where the sulfuric acid was added only when the desired reaction temperature was reached, the yield increased to 76%. In approach (B), the acid was added at the beginning and before heating the solution. In this case, the furfural produced before the desired temperature was reached, was exposed to sulfuric acid and had more chances to participate in side reactions. The selectivity in each case is also presented in Figure 33. In terms of furfural yield and selectivity, approach (C) seems to be the most appropriate option.

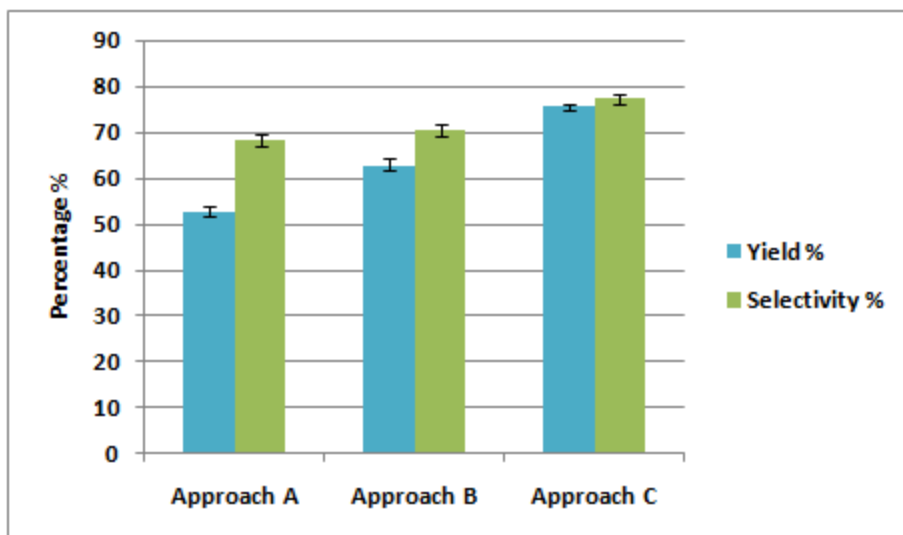


Figure 30: Effect of method used for the production of furfural at 240 °C using 2.5 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and its recovery on furfural yield and selectivity.

### 6.3.4 Effect of acid types and salt addition

The effect of acid types and salt addition was also investigated in this work. Chemicals compatible with the kraft pulping process were employed. The use of  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{H}_2\text{SO}_3$  as a catalyst was investigated at 240 °C. Both  $\text{H}_2\text{SO}_3$  and  $\text{NaHSO}_4$  are weaker acids than sulfuric acid. The acidity in all experiments was kept constant at about the equivalent of 2.5 g/L of sulfuric acid. Figure 31 shows the results of this evaluation when approach C was used. The use of  $\text{NaHSO}_4$  decreased the yield from 76.0 % to 67.2%. The use of  $\text{H}_2\text{SO}_3$  had a negative effect on the furfural yield. The furfural yield did not change much when  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  was added (it passed from 76.0 % with sulfuric acid to 74.5% with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).



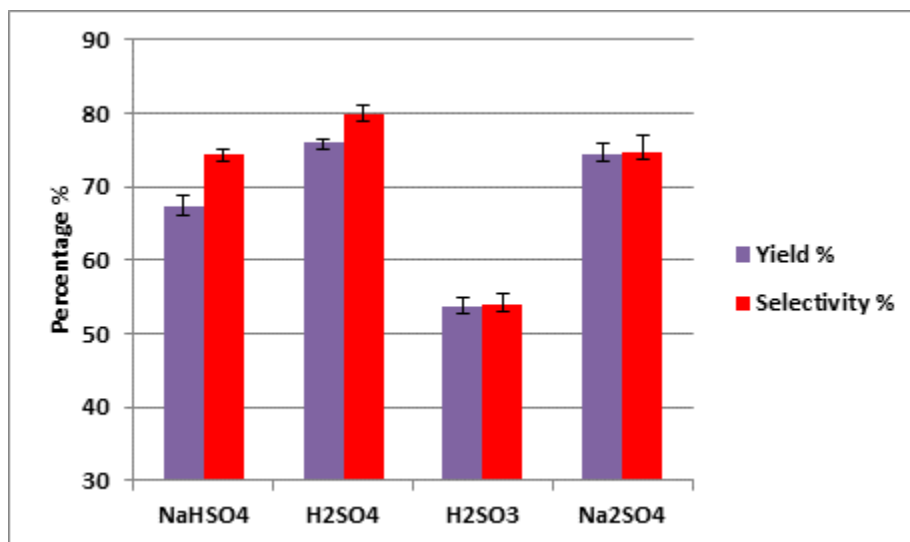


Figure 31: Effect of the acid types used and salt addition on furfural yield at 240 °C using the equivalence of 2.5g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $5.01 \cdot 10^{-2}$  M of  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

### 6.3.5 Effect of sugars concentration on furfural yield

Several factors affect the furfural yield and selectivity. As shown in Figure 32, the concentration of sugars in the pre-hydrolysate has an impact on the final furfural yield and selectivity obtained at 240 °C with 3.6 g/L of sulfuric acid. The pre-hydrolysate was concentrated twice using membrane filtration and was diluted twice with water to reduce the sugar level. The lignin concentration almost doubled when the pre-hydrolysate was treated with membrane. It can be observed that doubling the sugar concentration in the pre-hydrolysate had a negative effect on the furfural yield, which is coherent with the literature (Liu et al., 2015). The yield was reduced from about 76 to 65%. Higher concentrations of C5 sugars lead to the production of more furfural and more intermediate chemicals. Thus, the probabilities of having additional side reactions increased which led to more furfural loss and lower yields.

Similar observations have been reported in the literature regarding the effect of sugars concentration on furfural yield and selectivity. In fact, Xing et al. (2011) observed that furfural selectivity decreased when the concentration of xylose increased. According to their work, this was due to side reactions between furfural and xylose and the degradation of xylose at high concentration. Weingarten et al. (2010) drew the same conclusion. They studied the effect of xylose concentration on the dehydration of xylose at a temperature of 160 °C. They observed that

the degradation rate of xylose increased as the xylose concentration decreased, while, the furfural selectivity decreased.

Liu et al. (2013) investigated the stability of furfural at 170 °C for 100 min. They found that the percentage of furfural recovery decreased from 74.6% to 65.5% and then to 55.5% when 1% of acetic acid and 0.4 % (mass ratio) of sulfuric acid were added, respectively. This means that furfural yield was affected by furfural resignification due to the presence of an acid (Liu et al. 2013) and the resignifications reactions increased with the solution acidity (Liu et al. 2013). Danon et al. (2014), found that the presence of glucose in reaction medium has a negative effect on furfural yield. They reported that the degradation of furfural was 50% faster when glucose was co-present with xylose comparatively to the basic case when only xylose was present in the reaction mixture. According to them, this was due to the degradation of glucose to formic acid and levulinic acid, which increased the solution acidity and consequently increased the degradation of furfural.

Lignin has a several functional groups distributed on its surface. Saeed et al. (2012) and Shi et al. (2011) reported that 20% of total solids in the pre-hydrolysate were dissolved lignin. This lignin was produced from the degradation reactions during the pre-hydrolysis and was different from the original kraft lignin (Jahan et al., 2012). Compared to kraft lignin, the pre-hydrolysis lignin has a lower molecule weight, more phenolic hydroxyl groups and less methoxyl groups. Consequently, reactions between lignin, sugars, intermediate molecules, and furfural were possible during furfural production. When the concentration of the lignin increased additional side reactions were expected. In this context, Oefner et al. (1992) reported that the formation of phenol mono-furfurylol, phenol di-furfurylol, and phenol tri-furfurylol was possible when phenol reacted with furfural. According to Zeitsch (2000), the hydrogens at ortho and para positions of the phenol are highly reactive. Consequently, furfural can react with phenol to form phenol-furfurylol.

Diluting the pre-hydrolysate twice had a negative effect on furfural yield. According to literature, the furfural yield increases when the concentration of C5 sugars decreases. At 240 °C and 3.6 g/L of sulfuric acid, the optimum yield and selectivity were obtained using the original pre-hydrolysate. In this work and unlike most of the literature references, the furfural was removed as it was produced. The effect of the C5 sugar concentration may not be very pronounced. The yield

and the selectivity of the pre-hydrolysate diluted twice and concentrated twice were almost the same as shown in Figure 32.

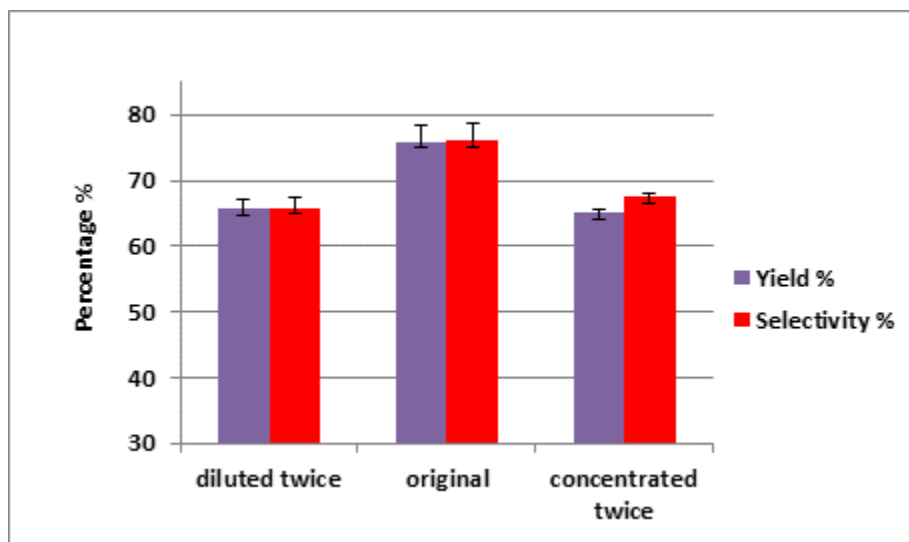


Figure 32: Effect of sugars concentration on furfural yield and selectivity at 240 °C and 3.6 g/L of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 6.3.6 Effect of simultaneous stripping using N<sub>2</sub>

As previously mentioned, several investigations were conducted in order to improve the furfural yield from biomass. These studies aimed at avoiding furfural degradation by side reactions after being produced. Liu et al. (2015) reported that furfural removal by steam stripping minimizes side reactions. Steam stripping was used at the industrial level. However, this approach led to higher energy consumption (Mamman et al., 2008, Zeitsch, 2000).

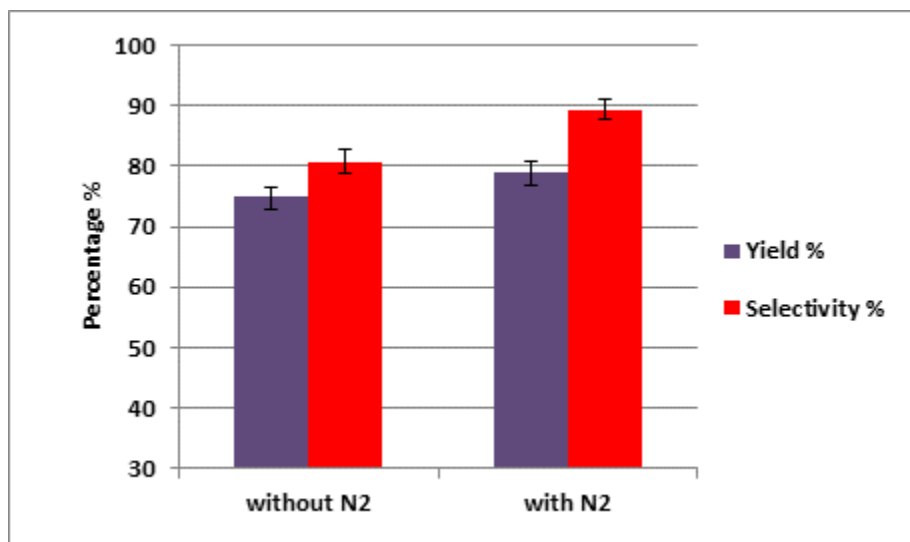


Figure 33: Effect of nitrogen used to remove furfural on furfural yield at 220 °C and 3.6 g/L of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

In this work, nitrogen was used to strip the produced furfural. As it can be seen from Figure 33, under the same previous operating conditions, the furfural yield slightly increased from 74.78% to 78.9% when nitrogen was employed. The selectivity also increased from 80.7 to 89.4%. Nitrogen stripping helped reducing furfural side reactions by removing it faster from the reactor. These results are in agreement with the data published by Agirrezabal-Telleria et al. (2013) who found that the furfural yield can reach 70% using N<sub>2</sub> stripping during furfural production from corncobs. Using a biphasic system (water-toluene) a similar yield was achieved (Agirrezabal-Telleria et al. 2013).

### 6.3.7 Maximizing the furfural production from pre-hydrolysate

In this part of the study, the effect of temperature and acid concentration on the furfural yield and selectivity was investigated.

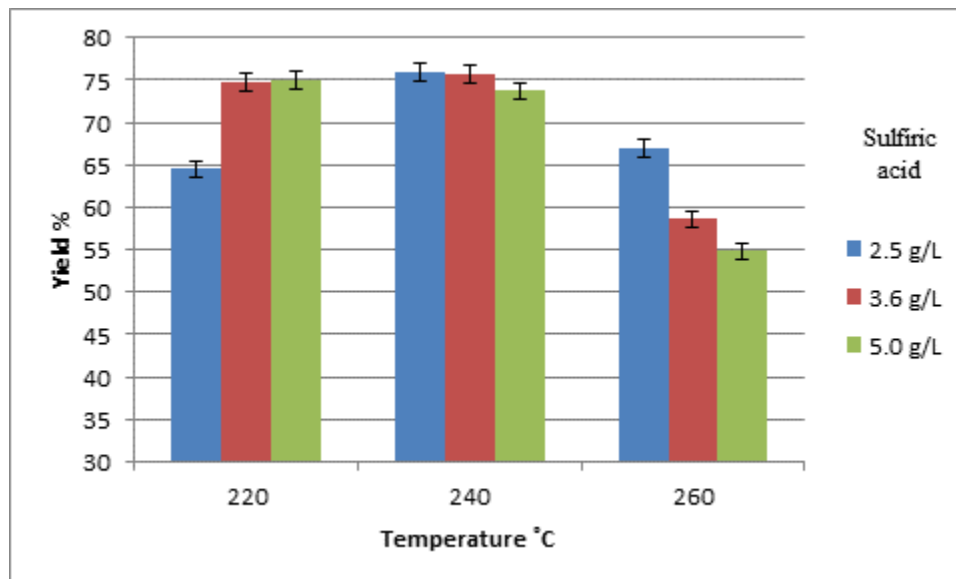


Figure 34: Furfural yield as a function of temperature and sulfuric acid concentration using pre-hydrolysate solutions.

According to Figure 34, it appears that the concentration of sulfuric acid in the pre-hydrolysate can have a negative or a positive effect depending on the reaction temperature. At 220 °C for example, when the sulfuric acid concentration changed from 2.5 to 3.6 g/L, the furfural yield increased from 64.5 to 74.7%. Further increase of the acid concentration to 5 g/L yielded almost no increase (75.0%). When the reaction temperature increased to 240 °C, the furfural yield was almost constant. It reached 76.0%, 75.7% and 73.7% when the sulfuric acid concentration was 2.5, 3.6 and 5 g/L, respectively. At 260 °C, a significant decrease of the furfural yield was observed with an increase in the sulfuric acid concentration. The furfural yield dropped from 66.9 to 58.6 and then to 54.8 % when the sulfuric acid concentration increased from 2.5 to 3.6 and then to 5 g/L, respectively.

It appears that there is an optimum temperature and an optimum sulfuric acid concentration to reach the highest furfural yield. In this work and under the procedure described in approach C, the highest furfural yield from this pre-hydrolysate was 77.6% at a temperature of 240 °C and a

sulfuric acid concentration of 3.6 g/L. The optimum can vary depending on the composition of the pre-hydrolysate in terms of sugars, lignin, initial acid content, and solid content.

There is a significant difference between the furfural yield obtained from the pre-hydrolysate and from a synthetic solution. Under the optimum operating conditions (220 °C and 5 g/L of sulfuric acid), the highest yield from a synthetic solution of xylose (at the same initial xylose level) was about 64.7%. The xylose present in synthetic solution was in the monomeric form. In the pre-hydrolysate, more than 82% of the sugars were oligomers. The monomer sugars react faster to yield intermediates and furfural. In the reactor and after the acid addition, the oligomers in the pre-hydrolysate needed to be hydrolyzed first before the production of furfural. In this case, chances of furfural degradation and side reactions were reduced which led to higher furfural yield (compared to using a synthetic solution). The hydrolysis of oligomer sugars needs more severe conditions which may explain the higher temperature requirement in the case of the pre-hydrolysate (240 °C versus 220 °C for the synthetic xylose solution) to reach the optimum furfural yield. Similarly, Xing et al. (2011) found that higher acid concentrations are needed to produce furfural from hemicelluloses compared to xylose solutions, as the oligomers hydrolysis is required first.

### 6.3.8 Production of Furfural from the filtrate after lignin removal

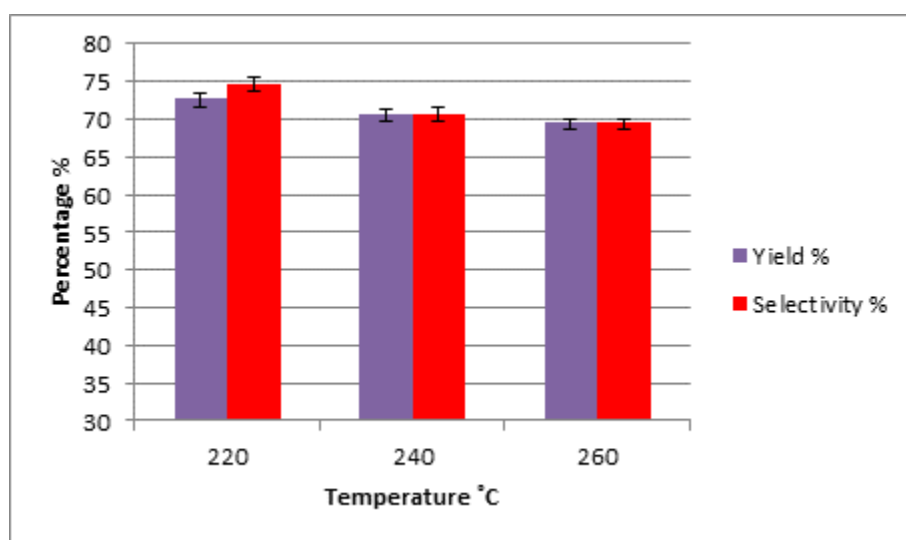


Figure 35: Variation of the furfural yield and selectivity as a function of temperature using 3.6 g/L of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (the initial sulfuric acid concentration was 2.98 g/L).

After concentrating the pre-hydrolysate and precipitating lignin, the filtrate recovered from the lignin precipitation step was mixed with the permeate that was recovered from the membrane concentration step (to get a xylose concentration between 22 and 23 g/L). The mixture was used for furfural production. It initially contained about 2.98 g/L of sulfuric acid which was increased to 3.6 g/L during the process. Figure 35 shows the variation of the furfural yield and selectivity at different temperatures. The furfural yield and selectivity decreased slightly as the temperature increased. Compared to the pre-hydrolysate, the filtrate contained more acid initially which caused side reactions to take place while heating the solution to the desired temperature. The filtrate contains less lignin compared to the pre-hydrolysate as most of the lignin was removed. The presence of more sulfuric acid initially in the filtrate lead to lower furfural yield (and selectivity) compared to the pre-hydrolysate. Figure 30 shows that the presence of acid at the beginning of the process lowered the furfural yield.

The presence of lignin is known to decrease the furfural yield as shown in Figure 36. In Figure 36, a synthetic solution of 22.5 g/L of xylose was used. The addition of 8.3 g/L of kraft lignin reduced both the selectivity (from 60 to 53%) and the furfural yield (from 60 to 53%). This is consistent with the results obtained by Baktash et al. and Lui et al. (Baktash et al., 2015; Liu et al., 2013; Liu et al., 2015) who reported that the presence of lignin in the reaction medium can significantly reduce the furfural yield. Lignin has high reactivity due to the presence of a significant number of functional groups in its structure such as methoxyl, phenolic, hydroxyl aliphatic, benzyl alcohol, benzyl noncyclic ether and carbonyl groups. Thus, lignin can react with sugars, furfural produced and intermediate molecules present in solution. As a result, part of the sugars is wasted and the furfural yield is decreased

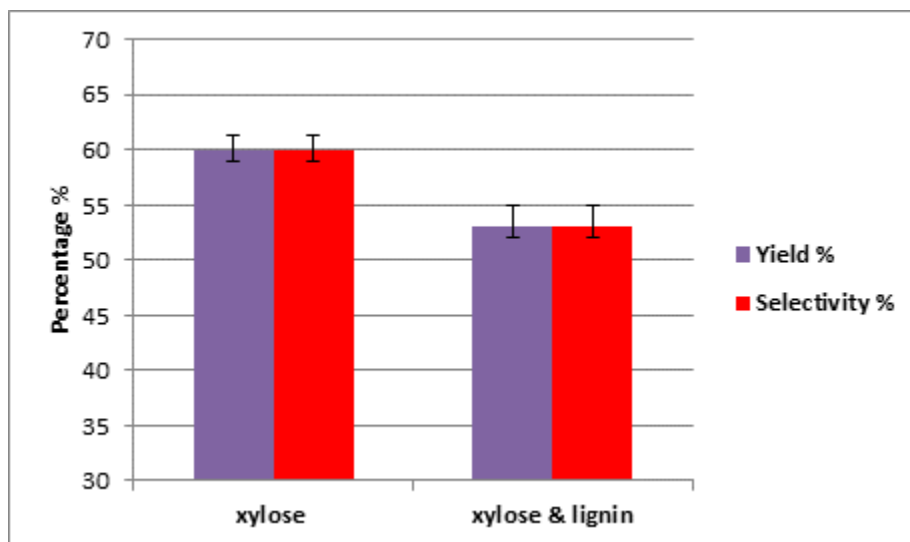


Figure 36: Lignin effect on furfural yield using a synthetic xylose solution containing 22.5 g/L of xylose and 8.3 g/L of kraft lignin at 240 °C and 2.5 g/L of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 6.3.9 Production of acetic acid and formic acid from pre-hydrolysate:

During the furfural production from the pre-hydrolysate, there was generation of acetic and formic acids. In this process, these organic acids were separated with the produced furfural. Their concentrations in the furfural stream increased with temperature and sulfuric acid concentration. This is due to the hydrolysis and elimination of acetyl and formyl groups linked to the hemicelluloses (Xing et al., 2011; Liu et al., 2015). According to Liu et al., Oefner et al., Takeuchi et al. and Li et al. (2013, 1992, 2008, 2010), the acetic acid produced came from the decomposition of xylose/hexose during the hydrolysis of sugars. Liu et al. (2013) found that trace amount of acetic acid can be produced during furfural production from pure xylose with and without the addition of acid.

Figure 37 shows the variation of the concentration of acetic acid and formic acid with temperature and sulfuric acid concentration. Both acid concentrations increased with increasing temperature and sulfuric acid concentration. The acetic acid concentration increased from 3.4 g/L to 7.2 g/L while that of formic acid increased from 0.5 g/L to 0.8 g/L. It should be investigated if it is economically viable to recover acetic acid and formic acid.



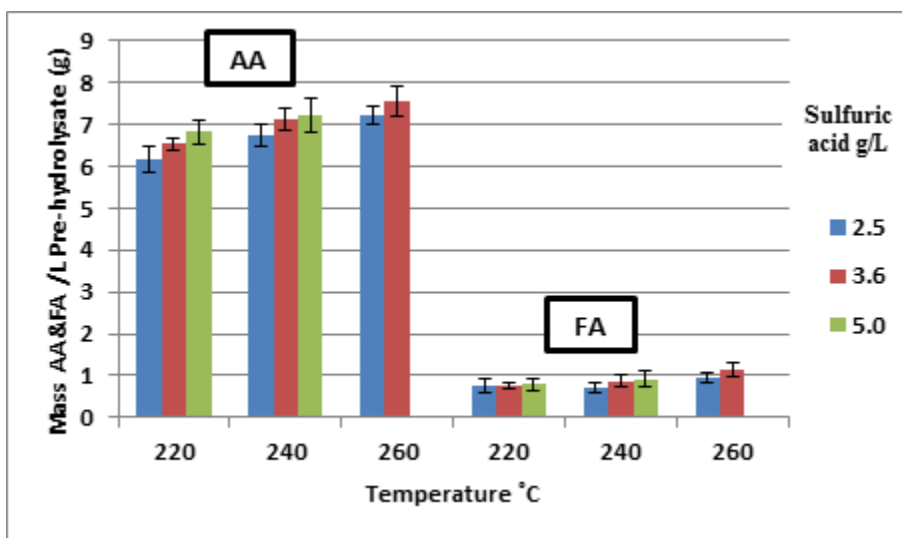


Figure 37: Acetic and formic acid generation from the pre-hydrolysate during furfural production as a function of temperature and sulfuric acid concentration.

## 6.4 Conclusion

In this study, the production of furfural from synthetic solutions of xylose and hardwood pre-hydrolysates was investigated and optimized. Laboratory trials showed that the production of furfural from the pre-hydrolysate gave higher yield (77.6% under optimum conditions: 240 °C and 3.6 g/L of sulfuric acid) than the production of furfural from synthetic solutions of xylose (64.7% under optimum conditions: 220 °C and 5 g/L). The addition of sulfuric acid as a catalyst when the desired temperature was achieved improved significantly the yield (76%) comparatively to its addition at the beginning of the reaction (65%). It was observed also that the recovery of furfural as soon as it is formed improved the yield (65%) comparatively to the case where furfural remained in the reaction medium (54%). Removing lignin from the pre-hydrolysate has a positive effect on furfural yield. A significant amount of acetic acid was generated during the furfural production step. The proposed approach can be of interest to kraft dissolving pulp mills since it will allow them to produce new biochemicals from the pre-hydrolysate and increase their revenues.

## References

- Agirrezabal-Telleria, I., Garcia-Sancho, C., Maireles-Torres, P., & ARIAS, P. L. (2013). Dehydration of xylose to furfural using a Lewis or Brönsted acid catalyst and N<sub>2</sub> stripping. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(7), 1402-1406.
- Ajao, O. A. (2014). Development of Hemicelluloses Biorefineries for Integration Into Kraft Pulp Mills (Doctoral dissertation, École Polytechnique de Montréal).
- Avignon, G., Jaeggli, W., Steinmueller, H. & Steiner, T. (1990). Combined process for thermally and chemically treating lignocellulose-containing biomass and for producing furfural. US Patent 4971657.
- Baktash, M. M., Ahsan, L., & Ni, Y. (2015). Production of furfural from an industrial pre-hydrolysis liquor. *Separation and Purification Technology*, 149, 407-412
- Barbosa, B. M., Colodette, J. L., Longue Júnior, D., Gomes, F. J. B., & Martino, D. C. (2014). Preliminary Studies on Furfural Production from Lignocellulosics. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 34(3), 178-190.
- Binder, J. B., Blank, J. J., Cefali, A. V., & Raines, R. T. (2010). Synthesis of furfural from xylose and xylan. *ChemSusChem*, 3(11), 1268-1272.
- Cai, C. M., Zhang, T., Kumar, R., & Wyman, C. E. (2014). Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89(1), 2-10.
- Chheda, J. N., Roman-Leashkov, Y., & Dumesic, J. A. (2007). Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and polysaccharides, *Green Chem*, 9(4), 342-350
- Christopher, L. P. (2013). Integrated Forest Biorefineries: Current State and Development Potential. Chapitre1 : Challenges and Opportunities. P 12
- Comer, C. M. (2008), synthèse and caracterization of monomere and polymères from biorenewable ressources by photochemical reactions : furfural and starch-G-PMMA. (Thèse de doctorta, The University of Iowa, page7).
- Danon, B., Hongsiri, W., van der Aa, L., & de Jong, W. (2014). Kinetic study on homogeneously catalyzed xylose dehydration to furfural in the presence of arabinose and glucose. *Biomass and Bioenergy*, 66, 364-370.
- Dashtban, M., Gilbert, A., Fatehi, P. (2012). Production of furfural: overview and challenges, *J. Sci. Technol. Forest Prod. Proc (J-For)*. 2(4), 44-53.

- Dias, A.S., Pillinger, M., Valente, A.A. (2005). Liquid-phase dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalyst. *Journal of Catalysis : General*, 229 :414-423.
- Dias, A.S., Lima, S., Brandao, P., Pillinger, M., Rocha, J., & Valente, A. A., (2006) Liquid-phase dehydration of D-xylose over microporous and mesoporous niobium silicates. *Catalysis letters*, 108, 179-186.
- Dias, A.S., Lima, S., Pillinger, M., & Valente, A.A. (2010). Furfural and furfural-based industrial chemicals. In: Pignataro, B. (Ed.), *In Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Synthetic Chemistry*, 8, 167-186.
- Enslow, K. R., & Bell, A. T. (2015). The Role of Metal Halides in Enhancing the Dehydration of Xylose to Furfural. *ChemCatChem*, 7(3), 479-489.
- Jahan, M.S., Liu, Z., Wang, H., Saeed, A., Ni, Y., 2012. Isolation and characterization of lignin from prehydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production. *Cell. Chem. Technol.* 46, 261–267.
- Lehnen, R., Saake, B., & Nimz, H. H. (2001). Furfural and hydroxymethylfurfural as by-products of FORMACELL pulping. *Holzforschung*, 55(2), 199-204.
- Li, H.; Saeed, A.; Jahan, M.S.; Ni, Y.; Van Heiningen, A. Hemicellulose removal from hardwood chips in the pre-hydrolysis step of the kraft-based dissolving pulp production process. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 2010, 30, 48–60.
- Liu, H.; Hu, H.; Jahan, M.S.; Ni, Y. Furfural formation from the pre-hydrolysis liquor of a hardwood kraft-based dissolving pulp production process. *Bioresource Technology* 2013, 131, 315–320.
- Liu, H., Hu, H., Jahan, M. S., & Ni, Y. (2015). Improvement of Furfural Production from Concentrated PreHydrolysis Liquor (PHL) of a Kraft-Based Hardwood Dissolving Pulp Production Process. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 35(4), 260-269.
- Mamman, A. S., Lee, J. M., Kim, Y. C., Hwang, I. T., Park, N. J., Hwang, Y. K., Chang, J. S., & Hwang, J. S. (2008). Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, 2, 438-454.
- Mandalika, A., & Runge, T. (2012). Enabling integrated biorefineries through high-yield conversion of fractionated pentosans into furfural. *Green Chemistry*, 14(11), 3175-3184.
- Marcotullio, G., & Jong, W. De. (2011). Furfural formation from D-xylose: the use of different halides in dilute aqueous acidic solutions allows for exceptionally high yields. *Carbohydrate Research*, 346, 1291-1293.

- Mao, L., Zhang, L., Gao, N., & Li, A. (2012). FeCl<sub>3</sub> and acetic acid co-catalyzed hydrolysis of corncob for improving furfural production and lignin removal from residue. *Bioresource technology*, 123, 324-331.
- Moreau, C., Durand, R., Peyron, D., Duhamet, J., & Rivalier, P. (1998). Selective Preparation of Furfural from Xylose Over Microporous Solid Acid Catalysts, *Industrial Crops and Products*, 7, 95-99.
- Morin, J-F. (2008) étude de déshydratation des pentoses dans un réacteur tubulaire visant la production du furfural dans un milieu bi-phasique. (Mémoire de maîtrise ès science appliquée, université de Sherbrook, Quebec, Canada).
- Oefner, P.J., Laizner, A.H., Bonn, G., Bobleter, O., 1992. Quantitative studies on furfural and organic acid formation during hydrothermal, acidic and alkaline degradation of D-xylose. *Monatsh. Chem. Chem. Mon.* 123, 547–556.
- Quin, Z.Z. (1991). Eluting medium from furfural residues. *Pap. Making*, 2, 53-54.
- Rinaldi, R., & Schuth, F. (2009). Design of solid catalysts for the conversion of biomass. *Energy and Environmental Science*, 2, 610-626.
- Rong, C., Ding, X., Zhu, Y., Li, Y., Wang, L., Qu, Y., Ma, X., Wang, Z. (2012). Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts. *Carbohydrate Research*, 350, 77–80.
- Saeed, A., Fatehi, P., & Ni, Y. (2011). Chitosan as a flocculant for pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process. *Carbohydrate Polymers*, 86(4), 1630-1636.
- Saeed, A., Jahan, M.S., Li, H., Liu, Z., Ni, Y., van Heiningen, A., 2012. Mass balances of components dissolved in the pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process from Canadian hardwoods. *Biomass Bioenergy* 39, 14– 19
- Shi, H., Fatehi, P., Xiao, H., Ni, Y., 2011. A combined acidification/PEO flocculation process to improve the lignin removal from the pre-hydrolysis liquor of kraft based dissolving pulp production process. *Bioresour. Technol.* 102, 5177–5182.
- Takeuchi, Y., Jin, F., Tohji, K., Enomoto, H., 2008. Acid catalytic hydrothermal conversion of carbohydrate biomass into useful substances. *J. Mater. Sci.* 43, 2472–2475.
- Vom Stein, T., Grande, P. M., Leitner, W., & Domínguez de María, P. (2011). Iron-Catalyzed Furfural Production in Biobased Biphasic Systems: From Pure Sugars to Direct Use of Crude Xylose Effluents as Feedstock. *ChemSusChem*, 4(11), 1592-1594.

- Weingarten, R., Cho, J., Conner Jr, W. C., & Huber, G. W. (2010). Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating. *Green Chemistry*, 12(8), 1423-1429.
- Xing, R., Qi, W., & Huber, G. W. (2011). Production of furfural and carboxylic acids from waste aqueous hemicellulose solutions from the pulp and paper and cellulosic ethanol industries. *Energy & Environmental Science*, 4(6), 2193-2205.
- Yang, Y., Hu, C. W., & Abu-Omar, M. M. (2012b). Synthesis of furfural from xylose, xylan, and biomass using  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in biphasic media via xylose isomerization to xylulose. *ChemSusChem*, 5(2), 405-410.
- Yemiş, O., & Mazza, G. (2011). Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction. *Bioresource technology*, 102(15), 7371-7378.
- Zeitsch, K. J., 2000, "The Chemistry and technology of furfural and its many byproducts", Elsevier Science.

## **CHAPITRE 7     ARTICLE 4: FURFURAL PRODUCTION FROM TWO TYPES OF KRAFT DISSOLVING PULP MILL PRE-HYDROLYSATES**

**Adil Mazar<sup>1,2</sup>, Naceur Jemaa<sup>2</sup>, Waleed Wafa Al Dajani<sup>2</sup>, Mariya Marinova<sup>1</sup> and Michel Perrier<sup>1</sup>**

Submitted to "Green Chemistry Journal" in January 2017

<sup>1</sup> Ecole Polytechnique de Montreal, Chemical Engineering Department, Montreal, QC, H3T 1J4

<sup>2</sup> FPInnovations, Pulp, Paper and Bioproducts, 570 St John Blvd, Pointe Claire, QC, H9R 3J9

### **Abstract**

During the production of kraft dissolving pulp a pre-hydrolysate stream is generated prior to pulping. This pre-hydrolysate is a potential feedstock for the production of high added value bioproducts. It contains a considerable amount of dissolved organics such as hemicelluloses, lignin and acetic acid. The purpose of this study is to investigate the production of furfural from two types of pre-hydrolysate. The first pre-hydrolysate was generated using water (PHLW) while the second one (PHLS) was generated using an aqueous solution containing sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>). The effect of temperature and sulfuric acid concentration on furfural yield from both pre-hydrolysates was investigated. A maximum yield of 83% was obtained at 240 °C and with no sulfuric acid addition when PHLS was employed. For PHLW, a maximum yield of 77.6% was obtained at 240 °C and using 3.6 g/L of sulfuric acid.

### **7.1 Introduction**

The dependence on fossil fuels and the demand for petroleum chemicals has been steadily increasing in recent years. This is due to the increase in world population and the strong growth of the chemical and automotive industry. This has resulted in a significant decline in oil resources and environmental problems due to global warming caused by greenhouse gases. All these problems have greatly increased the interest in producing green products from renewable resources. The use of biomass as an alternative to produce green chemicals and fuels has attracted great interest lately.

During the production of a kraft dissolving pulp a pre-hydrolysis step (Figure 38) prior to pulping is performed (Liu et al., 2015). This step allows the hydrolysis of hemicelluloses present in the wood chips (Liu et al., 2015) and the production of a pulp with high cellulose content after

subsequent Kraft pulping (Sixta, 2006; Liu et al., 2013). This solution is mixed with black liquor generated at the end of the cooking process. The resulting liquor obtained is sent to the recovery boiler for burning to produce energy, steam and to recycle chemicals used throughout the process to meet the internal needs of the pulp mill. The pre-hydrolysate contains a considerable amount of sugars, lignin and acetic acid (Liu et al., 2015), which offers such pulp mills the opportunity to produce new value-added products (Baktash et al., 2015).

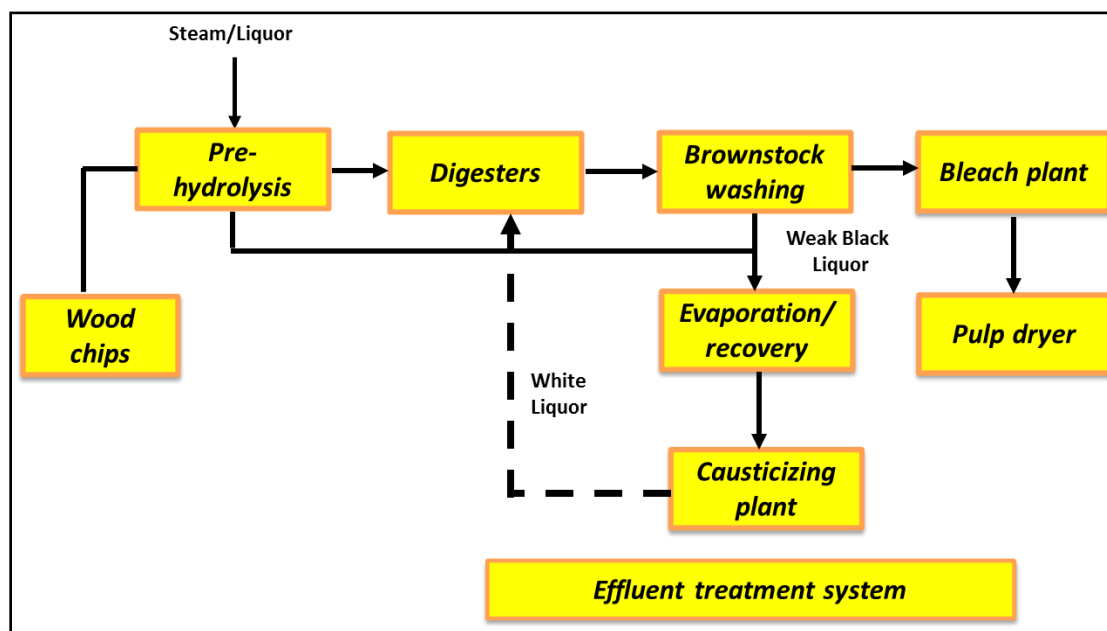


Figure 38: Kraft dissolving pulp process.

Furfural is considered to be an important platform chemical (Xing et al., 2011; Yang et al., 2013). The annual production of furfural is about 300 kt/y (Marcotullio, 2011) and the demand is expected to reach 652.5 Kt/y by 2020<sup>15</sup>, corn cobs and sugarcane are the major feedstocks for furfural production. Furfural is mainly used as a solvent in petroleum refining to separate lubricating oils and diesel fuels (Yemis and Mazza, 2011). It is used also as a feedstock to produce various resins in the agrochemical and pharmaceutical industries (Yemis and Mazza, 2011). At the industrial level, furfural is produced through a hydrolysis step where the raw material rich in pentoses (C5 sugars) is mixed with sulfuric acid at high temperature (Mamman et al., 2008; Zeitsch, 2000). When the temperature of the mixture is between 153 and 184 °C (Dias

<sup>15</sup> <https://globenewswire.com/news-release/2015/01/15/697629/10115694/en/Furfural-Market-Will-Be-Worth-1-200-9-Billion-By-2020-New-Report-By-Grand-View-Research-Inc.html>.

et al. 2010), the furfural is produced and transported by steam (Zeitsch, 2000). The vapor phase obtained is then condensed and an azeotropic distillation is performed to purify the furfural (Zeitsch, 2000). The overall theoretical yield (mass yield) for the production of furfural is 73% (73 kg of furfural per 100 kg of C5 sugars). On an industrial scale, the mass yield is generally around 33% (Mansilla et al., 1998) (or 46% on a molar basis). This low yield is usually due to several side reactions such as resinification, condensation and degradation reactions (Zeitsch, 2000).

In this study, pre-hydrolysates generated using both water (PHLW) and a mixture of water and sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) (PHLS) were used as a feed stock to produce furfural. A Mixture of maple and aspen wood chips was employed to produce the sugar-rich liquor. The optimum conditions for the maximum furfural yield were investigated in each case. The process employed in this work converts C5 sugars to furfural with high yield is described elsewhere.

## **7.2 Material and methods**

### **7.2.1 Pre-hydrolysis generation**

A hardwood mixture of 65% maple and 35% aspen wood chips was used in this study. Two steps were used to produce the pre-hydrolysate. The first one consisted of air removal from wood chips by placing them in a 56 L digester and impregnating them with steam three times. In each time, steam under a pressure of 138 kPa was applied for 3 min. The second step (the pre-hydrolysis) was carried out using water or an (SO<sub>2</sub>) solution at high temperature. A liquor-to-wood ratio of 3:1 (wt/wt) was used. A temperature of 170 °C for 90 min generated the hot water pre-hydrolysate (PHLW). The pre-hydrolysate (PHLS) using 0.5% SO<sub>2</sub> solution was generated at 130 °C for 50 min. A volume of 15 L of pre-hydrolysate was produced in each case. The composition of the two pre-hydrolysates is shown in table 22.



Table 22: Composition of the pre-hydrolysates used in this work.

Element	Pre-hydrolysates	
	PHLW	PHLS
Phenol, g/L	2.1	3.0
Furfural, g/L	0.6	0.1
HMF, g/L	0.1	-
Solid, % (w/w)	4.2	6.5
Total lignin, g/L	7.6	12.1
Acetic acid, g/L	3.4	8.0
Formic acid, g/l	0.5	0.03
Total sugars, g/L	29.2	35.2
Total monomeric sugars, g/L	5	30.7
Total oligomeric sugars, g/L	24.2	4.5
pH	3.5	1.7

## 7.2.2 Analysis

### 7.2.2.1 Acid-insoluble lignin

To determine the amount of acid-insoluble lignin, sulfuric acid (1 kg/L) was used to hydrolyze 5 mL of pre-hydrolysate sample. Two samples of 5 mL were placed in glass tubes of 15 mL and treated with 100  $\mu$ L and 200  $\mu$ L of 1kg/L sulfuric acid to achieve final concentrations of 2% and 4%, respectively. The hydrolysis was conducted in an autoclave at a temperature of 121 °C for one hour. The insoluble lignin was the solid residue obtained after the hydrolysis. It was recovered by a simple filtration using glass microfiber filters (Whatman, 934-AHTM, diameter 70 mm) and weighted.

### 7.2.2.2 Acid-soluble lignin

The soluble lignin content was determined by measuring the absorbance of a sample using a UV-visible spectrophotometer at a wavelength of 205 nm. The samples to be analyzed were diluted with deionized water to yield an absorbance in the range between 0.2 and 0.8 g/L. The lignin concentration of the sample was then calculated.

### 7.2.2.3 Monomeric sugar content analysis

The content of monomeric sugars in the freshly-produced pre-hydrolysate was determined by Ion chromatography with a Pulse Amperometric Detector. A Dionex Ion Chromatograph (IC) equipped with ED-50 detector and using a CarboPac PA1 column with a distilled water mobile

phase at a flow rate of 1.0 mL/min and oven operating at ambient temperature to separate the sugars (order of elution: arabinose, galactose, glucose, xylose, and mannose). Deoxy-D-glucose was used as an internal standard. A solution of 1.0 M NaOH flowing at 0.25 mL/min was used to wash the column. Before analysis, the samples were filtered by a syringe-driven filter unit (Millex-SV, 5.00  $\mu$ m).

#### **7.2.2.4 Oligomeric sugar content analysis**

To determine the total (monomeric and oligomeric) sugars in the samples, the filtrate produced in section 7.2.2.1 was analyzed by Ion Chromatography as described in section 7.2.2.3. The oligomeric sugar content is equal to the total sugars minus the monomeric sugars (measured in section 7.2.2.3).

#### **7.2.2.5 Furfural and hydroxyl-methyl-furfural analysis**

The contents of 2-furaldehyde (furfural) and 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) were determined using a Waters 2695 Alliance HPLC Separation Module with a 2996 Photo Diode Array Detector. A Nova-Pak C18, 4 $\mu$ m, 3.9 mm x 150 mm column was used for the separation. The analysis was carried out using two mobile phases: phase A (methanol (5%), acetic acid (2%), and water (93%)) and phase B (methanol (90%), acetic acid (2%), and water (8%)). The gradient elution program was as follows: 10 min (100% A), 20 min (90% A and 10% B), 1 min (25% A and 75% B), 1 min (50% A and 50% B), and 13 min (100% A). The flow rate was adjusted to 1.0 mL/min and the injected volume was 10  $\mu$ L. The Photo Diode Array Detector was operated at a resolution of 1.2 nm in the wavelength range of 210-350 nm. Furfural and HMF were detected at 278 and 284 nm, respectively.

Prior to all the IC and HPLC-injections, samples were centrifuged for 5 min at 12,000 rpm and then filtered using 0.45  $\mu$ m syringe filters.

### **7.2.3 Furfural production**

The experiments in this work were performed in a 1500 mL Parr reactor (Model: 4572) with an electric jacket controlled by a programmable temperature controller (figure 27). An external condenser was added to the reactor to condense and collect the vapors. In each experiment, the pre-hydrolysate (950 mL) was placed in the Parr reactor and the temperature was increased to the

desired value. At the desired temperature the sulfuric acid was injected in the reactor. We demonstrated in a separate study that mixing the acid with the pre-hydrolysate before heating the solution can significantly decrease the furfural yield. This is due to the effect of side reactions taking place during the heating step (from room temperature to the desired temperature).

To recover furfural, the vapor phase was gradually withdrawn through a valve and condensed in an external condenser. The condensate solution and the pre-hydrolysate residue obtained at the end of each experiment were analysed. The concentrations of furfural, sugars, acetic acid and formic acid were determined. The effects of sulfuric acid concentration, temperature and initial sugars concentration (diluted pre-hydrolysate, original pre-hydrolysate and concentrated pre-hydrolysate) were investigated. The two types of pre-hydrolysate (PHLW and PHLS) described above were used.

## 7.3 Results and discussion

### 7.3.1 Furfural production from the original pre-hydrolysate

It is known that under acidic conditions, the pentose and the hexose sugars can undergo a dehydration reaction. By removing three molecules of water, each pentose and hexose molecule can be converted to furfural and hydroxymethylfurfural, respectively. The conditions of dehydration can significantly affect the production of furfural from xylose (Liu et al., 2015). Depending on the operating conditions side reactions generally take place and affect the furfural yield and selectivity.

Figure 39 shows the effect of sulfuric acid concentration, the reaction temperature and the type of the pre-hydrolysate on the furfural production yield. It appears from Figure 39 that the yield of furfural production from PHLW can change significantly with temperature and sulfuric acid concentration. At 220 °C, the yield increases from 64.5 to 74.7 and 75.0 % when the sulfuric acid concentration changed from 2.5 to 3.6 and 5 g/L, respectively. At 240 °C, the yield remained almost constant for all the concentrations of sulfuric acid investigated (76.0, 75.7 and 73.7% yield when the sulfuric acid concentration was increased from 2.5 to 3.6 and 5 g/L, respectively). At 260 °C, however, the yield dropped from 66.9 to 58.6 and then to 54.9% at 2.5, 3.6 and 5g/L of sulfuric acid, respectively. This demonstrates that the sulfuric acid concentration can have a

negative or positive effect on furfural production depending on the temperature of the reactor. The combination of a high temperature and a high sulfuric acid concentration can have a positive effect on sugars conversion. However, significant negative effects can also exist. The sugar conversion into furfural is affected by several side reactions. Degradation reactions of sugars decrease furfural production yield from pentose. Resinification reactions take place when intermediate molecules react with each other or with the furfural produced or when furfural reacts with itself (Zeitsch, 2000; Zhou and Zhang, 1985). Condensation reactions take place when lignin reacts with furfural, intermediate molecules or with sugars (Zeitsch, 2000; Niederl, 1939), or when furfural reacts with sugars (Zeitsch, 2000). For the PHLW pre-hydrolysate, the optimum yield was obtained at 240 °C with a sulfuric acid concentration of 3.6 g/L.

Temperature and sulfuric acid concentration had a significant effect on furfural production for the PHLS pre-hydrolysate. Figure 39 shows that the yield of furfural production varied as a function of temperature and sulfuric acid concentration. At 240 and 260 °C, the increase of sulfuric acid concentration significantly decreased the yield of furfural. The effect was more obvious at 260 °C as the yield dropped from 75.9 to 60.7 and then to 50 % when the concentration of acid changed from 0 to 1 and 2.5 g/L, respectively. At 240 °C, the yield dropped from 83 to 77.3, 72.8, 60.3 and 59.0 % when the sulfuric acid concentration increased from 0 to 1, 2.5, 3.6, and 5 g/L, respectively. High temperature in combination with high sulfuric acid concentration should be avoided to obtain high furfural yield. At 200 °C, the highest furfural yield was obtained when no sulfuric acid was added (68.1%) or with 1 g/L of sulfuric acid (67.4%). The furfural yield remained almost constant when the acid concentration ranged from 2.5 to 5.0 g/L. At 220 °C and compared to 200 °C, the furfural yield increased slightly at low acid dosages (0 and 1 g/L). For the PHLS pre-hydrolysate, the highest furfural yield was obtained at 240 °C using low sulfuric acid concentrations.

The PHLW and PHLS are two pre-hydrolysates that have different characteristics. Initially, the pH, the lignin content and the sugar concentration were different. PHLW contained more oligomeric sugars than PHLS. Most of the lignin in the PHLS liquor was in the liginosulphonate form. These factors affected the furfural yield.

- The PHLS liquor has a lower pH than that of the PHLW solution since SO<sub>2</sub> was employed and more acidic products were generated during the pre-hydrolysis step. For this reason, the furfural yield was quite high without the addition of sulfuric acid. Also, the decrease in the furfural yield was more pronounced using PHLS at high sulfuric acid concentrations.
- From Table 22, PHLS contains more saccharides than PHLW (35.2 vs. 29.2 g/L). It has been shown that the initial concentration of sugars can significantly affect the production of furfural from synthetic solutions of xylose or hemicelluloses feedstocks (Xing et al., 2011; Baktash et al., 2015 and Liu et al., 2015). Increasing the concentration of saccharides increases the rates of degradation, condensation and resinification reactions, and consequently, decreases the final yield of furfural.
- The ratio of oligomeric to monomeric sugars can also have a considerable effect on final furfural yield from pre-hydrolysate. In fact, a high ratio of oligomeric to monomeric saccharides in the pre-hydrolysate (for PHLW this ratio is 4.8:1) may result in higher furfural yield. The oligomeric sugars have to be hydrolysed to monomeric sugars before they are converted to furfural which is removed from the reactor with the vapors. In such case, the residence time of the produced furfural is reduced and side reactions involving furfural are reduced as well. The sugars in PHLS are mostly monomers and side reactions consuming furfural or sugars are more likely to occur.
- It has been recently shown that lignin has a considerable effect on furfural production (Lui et al., 2013; Lui et al., 2015; Baktash et al., 2015). The presence of lignin in the reaction medium can significantly reduce the furfural yield. Lignin reacts with sugars, the furfural produced and other intermediate molecules. According to the composition of each pre-hydrolysate (Table 22), it appears that PHLS contains more lignin (12.1 g/L) than PHLW (7.6 g/L).
- Phenol was present in both pre-hydrolysates. It was reported (Oefner et al., 1992) that phenol can react with furfural leading to the formation of phenol-mono-furfurylol, phenol-di-furfurylol and phenol-tri-furfurylol.

According to the Figure 39, it appears that the use of PHLS gave higher furfural yield even though its pH was lower (higher acidity) than that of PHLW, and its concentrations of lignin, sugars and monomeric sugars were higher. The highest furfural yield was obtained using PHLS and reached 83% which was higher than the corresponding maximum yield observed using PHLW (77.6%). The use of  $\text{SO}_2$  during the pre-hydrolysis step led to the sulfonation of lignin. Compared to lignin, sulfonated lignin seems to have less of an effect on the furfural yield. Increasing the acidity of the reaction medium did not affect the furfural yield as the sulfonated lignin seemed to be less involved in reactions with intermediate molecules, sugars or furfural during the course of hydrolysis.

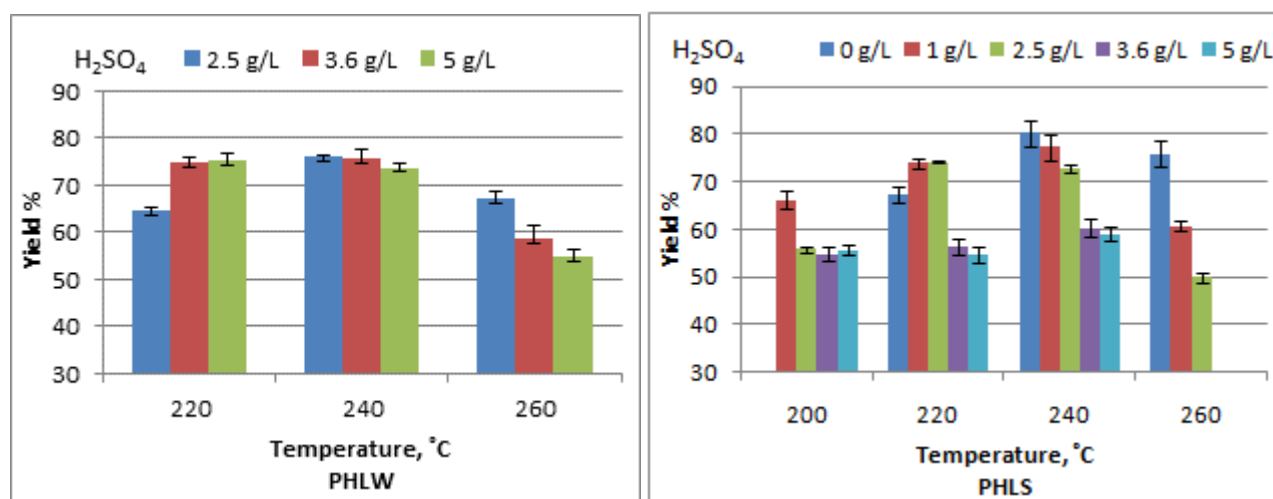


Figure 39: Furfural yield from PHLW (left) and PHLS (right) at different temperatures and sulfuric acid concentrations.

### 7.3.2 Effect of the concentration of sugars on furfural yield

The sugar concentration in the pre-hydrolysate was altered to investigate its effect on furfural yield and selectivity. Samples of PHLW and PHLS solutions generated as described above were diluted twice by adding water. Other samples of the pre-hydrolysate were concentrated twice using membrane filtration. A membrane (MPF-36) with a porosity of 1 kDa was used at 60 °C and 30 bars for this purpose. Furfural production was conducted at the optimum conditions obtained from Figure 39. For PHLW, the reactor was operated at 240 °C and 3.6 g/L of sulfuric acid was used. For PHLS, temperature was set at 240 °C and no sulfuric acid was used. Figure 40 presents the furfural yield and selectivity when the pre-hydrolysates were used as generated, diluted

almost twice and concentrated almost two times. The total sugar concentrations are shown in the horizontal axis.

According to figure 40, it seems that for PHLW at 240 °C there is an optimum sugar concentration where the selectivity and the yield are the highest. At 22.8 g/L of total sugars, the yield and the selectivity were 76% and 76%, respectively. Reducing the xylose level to 12.12 g/L reduced the yield and the selectivity. Increasing the concentration of xylose to 46.2 g/L caused the yield and the selectivity to drop (compared to the original PHLW). Previous studies using synthetic solutions have indicated that by increasing the sugar concentration the furfural yield dropped (Xing et al., 2011; Yemis and Mazza, 2011 and Weingarten et al., 2010). However, most of these investigations were done using monomeric C5 sugars and the sulfuric acid was added before starting to heat the solution to the desired temperature. Having most of the C5 sugars in the oligomeric form, adding the sulfuric acid at the desired temperature, and removing the furfural with vapors helped increasing the furfural yield. By varying the C5 sugars from 12.1 to 46.2 g/L the yield ranged from 65-76%.

For PHLS, no sulfuric acid was added since the solution has lower pH compared to PHLW. Increasing the xylose concentration from 13.18 to 42.9 caused a slight reduction of the furfural yield from about 86% to 83%. The selectivity dropped slightly from 88% to 83%. This PHLS contained more organic acids and most of the lignin present was sulfonated due to the use of SO<sub>2</sub>. These two factors seem to have affected the furfural yield and selectivity positively. The PHLS clearly gave higher furfural yield and sulfuric acid addition was not needed.

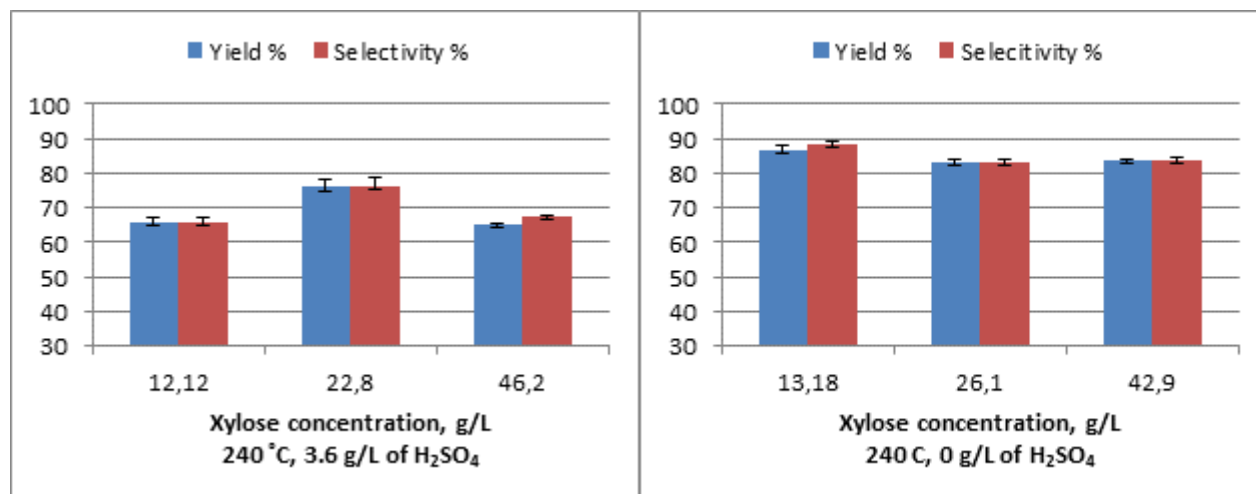


Figure 40: The dilution and the concentration effect on furfural yield using PHLW (left) and PHLS (right).

### 7.3.3 Furfural recovery as a function of recovered condensate volume

The produced furfural was collected by opening a valve to release the vapors and condense them in an external condenser. Several fractions of the condensed vapors were collected and analysed for furfural. Figure 41 shows the variation of the accumulated yield as function of the condensate volume recovered for PHLW liquor at 240 °C and using 2.5, 3.6, and 5.0 g/L of sulfuric acid. It appears that furfural yield changed during the reaction as function of operating conditions.

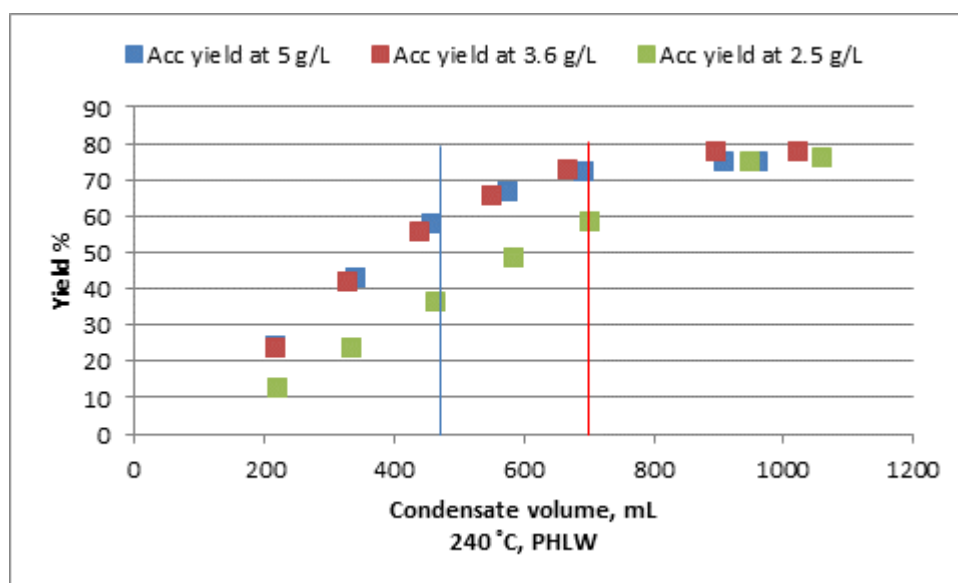


Figure 41: Variation of the accumulated yield with condensate volume recovered at 240 °C using PHLW at 2.5, 3.6 and 5 g/L sulfuric acid concentration (Yield: Yield, Acc: accumulated yield).



Figure 41 shows that using a sulfuric acid concentration of 3.6 g/L or 5 g/L, an accumulated yield of more than 71% can be achieved by recovering about 70% of initial volume of PHLW as a condensate. Based on the same volume of the condensate, the accumulated yield did not exceed 59% using a sulfuric acid concentration of 2.5 g/L. In order to achieve approximately the same accumulated yield as those obtained with 3.6 g/L (72.7%) and 5g/L (71.9%) of sulfuric acid, a recovery of more than 95% of the initial PHLW volume as a condensate was necessary when 2.5 g/L sulfuric acid was used. Accordingly, the use of 3.6 g/L or 5 g/L of sulfuric acid at 240 °C seems to be more advantageous than adding only 2.5g/L because of higher accumulated furfural yield. Furthermore, higher sulfuric acid concentrations will result in shorter furfural recovery time, and this will translate into considerable energy savings and a production increase. Also, it can be seen in Figure 41 that an increase of condensate recovery from 70% to about 90% of the initial pre-hydrolysate volume using 3.6 g/L and 5 g/L sulfuric acid concentration did not lead to a significant increase in furfural yield. The yield increased from 72.7% and 71.9% to about 77.3% and 74.6% using a sulfuric acid concentration of 3.6 g/L and 5 g/L, respectively.

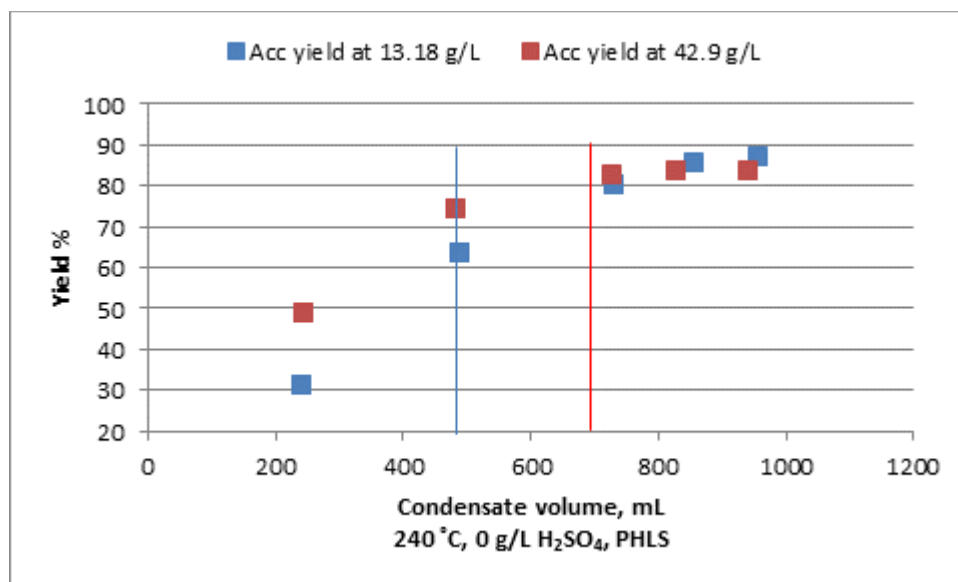


Figure 42: The variation of yield and accumulated yield with condensate volume recovery at 240 °C and 0 g/L sulfuric acid concentration using PHLs with two different xylose concentrations (13.18 g/L and 42.9 g/L).

The same observations can be made when PHLs was used to produce furfural as indicated in Figure 42. In general, the yield increased with the condensate volume recovered. However, the recovery of about 50% of initial pre-hydrolysate volume as condensate corresponded to

accumulated furfural yields of 63% and 74% with a PHLS that initially contained 13.18 g/L and 42.9 g/L of xylose, respectively. At a recovery of 70% of the initial pre-hydrolysate volume, the accumulated furfural yield was about 80% using any of the PHLS solutions.

### 7.3.4 Acetic acid production from pre-hydrolysate

In the initial PHLW, the acetic acid (AA) concentration was about 3.4 g/L. During furfural production more acetic acid was generated. According to Figures 43 and 48, it appears that temperature had a considerable effect on acetic acid generation from both PHLW and PHLS. There was a clear increase in acetic acid recovery as temperature increased. This is in agreement with previous investigations (Oefner et al., 1992; Lui et al., 2013). After the pre-hydrolysis step, a considerable amount of the acetyl groups were still bonded to the oligomeric and polymeric sugars. Under acidic conditions and high temperature, these acetyl groups were hydrolysed and liberated as acetic acid in the pre-hydrolysate which was later removed in the condensate with the furfural. Figure 43 shows that the amount of acetic acid generated in the PHLW increased slightly with increasing temperature and sulfuric acid concentration. In the PHLS, the acetic acid concentration increased with increasing temperature but the effect of sulfuric acid was not as obvious as in figure 44.

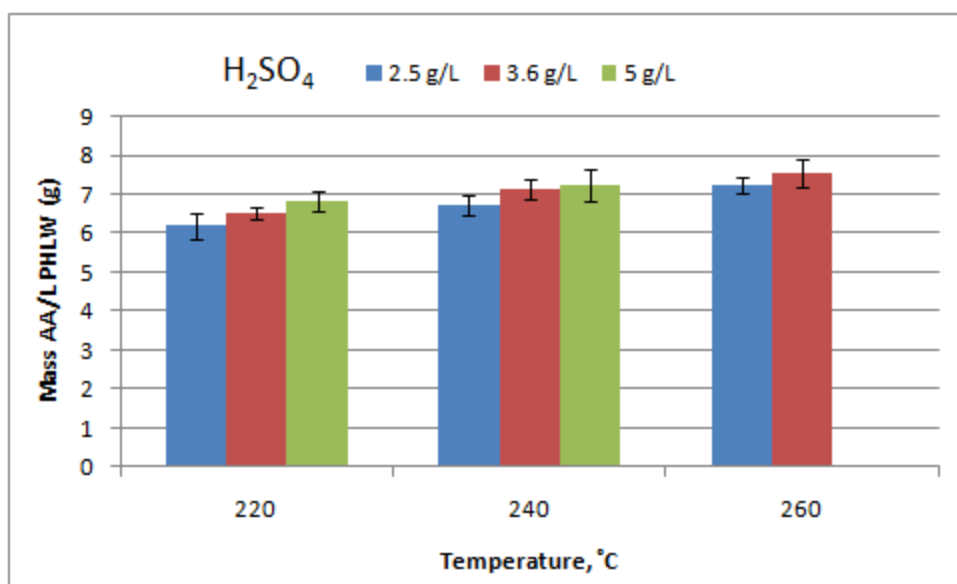


Figure 43: Acetic acid production at different temperatures and sulfuric acid concentrations from PHLW.

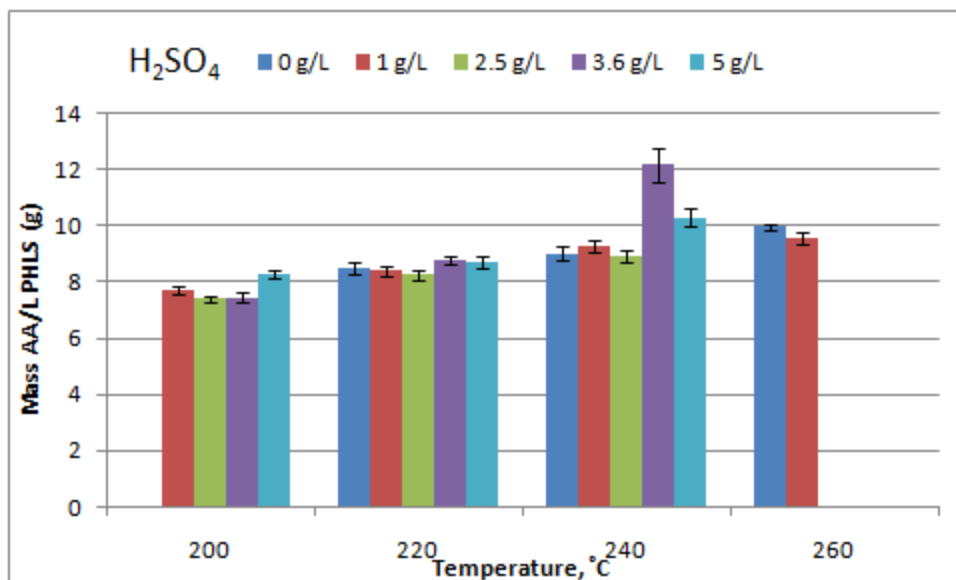


Figure 44: Acetic acid production at different temperatures and sulfuric acid concentrations from PHLS.

Another important aspect that has been reported by many previous studies and can have an effect on acetic acid recovery is the extent of degradation reactions (Liu et al., 2013; Li et al., 2010; Takeuchi et al., 2008). Sugars under high temperatures and high acidic concentrations can degrade to form acetic acid and formic acid.

### 7.3.5 Implication for a kraft dissolving pulp mill

During kraft dissolving pulp production, the extraction of hemicellulose and other organics from hardwood chips prior to the pulping process can be performed using hot water or hot  $\text{SO}_2$  solution. It was estimated that the C5 sugar content in PHLW and PHLS can be as high as 83 t/d and 107 t/d, respectively for a kraft dissolving pulp mill producing about 550 t/d. In this analysis, furfural and acetic acid production and recovery were assumed from each pre-hydrolysate. Table 23 presents the amount of furfural produced assuming a yield of 75% for PHLW and 80% for PHLS. The amount of acetic acid generated in each case is presented as well. Assuming a selling prices of \$1500/t for furfural and \$650/t for acetic acid, the pulp mill will be in a position to generate an additional revenue of \$28.6 M/y for PHLW or an additional \$37.0 M/y for the PHLS case. The generation of PHLS involves the use of purchased  $\text{SO}_2$  and leads to higher amounts of furfural and acetic acid generated. Hot water pre-hydrolysis is generally conducted at 170 °C while  $\text{SO}_2$ /water can be conducted at 125 °C. Therefore, a significant amount of energy can be

saved. However, SO<sub>2</sub> solutions are corrosive and attention should be paid to the existing metallurgy at the mill. The additional revenue in each case from the furfural and acetic acid generation and recovery is significant; however, a more detailed analysis should be conducted to determine the economic viability of incorporating these steps.

Table 23: Potential revenue for high value added products from PHLW and PHLS.

Case	Step	Sugars (t/d)	Biochemicals	potential production (t/d)	Revenue (M\$/y)	Total
1	Furfural & AA produced directly from the PHLW	83	Furfural	42.3	22.5	28.5
			AA	26.2	6.0	
2	Furfural & AA from PHLS	107	Furfural	54.8	29.2	37.0
			AA	34.0	7.8	

## 7.4 Conclusions

In this study, furfural production from two pre-hydrolysates (PHLW and PHLS) was investigated. The production of furfural from PHLS gave higher yield than the production of furfural from PHLW. More acetic acid can be generated using PHLS. For both pre-hydrolysates, the recovery of about 70% of condensate is sufficient to get most of the furfural produced in the reactor. Higher condensate recovery is associated with slight increase in yield and does not seem to be needed.

## References

- Baktash, M. M., Ahsan, L., & Ni, Y. (2015). Production of furfural from an industrial pre-hydrolysis liquor. *Separation and Purification Technology*, 149, 407-412.
- Dias, A.S., Lima, S., Pillinger, M., & Valente, A.A. (2010). Furfural and furfural-based industrial chemicals. In: Pignataro, B. (Ed.), *In Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Synthetic Chemistry*, 8, 167-186.
- Efremov, A. A. (1995). New thermocatalytic methods of chemicals producing from lignocellulosic materials in the presence of acid-type catalysts. In *Intl Symposium Wood Pulping Chemistry, 8th, Helsinki* (pp. 689-696).
- Li, H.; Saeed, A.; Jahan, M.S.; Ni, Y.; Van Heiningen, A. Hemicellulose removal from hardwood chips in the pre-hydrolysis step of the kraft-based dissolving pulp production process. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 2010, 30, 48–60.
- Liu, H.; Hu, H.; Jahan, M.S.; Ni, Y. Furfural formation from the pre-hydrolysis liquor of a hardwood kraft-based dissolving pulp production process. *Bioresource Technology* 2013, 131, 315–320.
- Liu, H., Hu, H., Jahan, M. S., & Ni, Y. (2015). Improvement of Furfural Production from Concentrated PreHydrolysis Liquor (PHL) of a Kraft-Based Hardwood Dissolving Pulp Production Process. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 35(4), 260-269.
- Mansilla, H. D., Baeza, J., Urzúa, S., Maturana, G., Villaseñor, J., & Durán, N. (1998). Acid-catalysed hydrolysis of rice hull: evaluation of furfural production. *Bioresource Technology*, 66(3), 189-193.
- Marcotullio, G. (2011). The chemistry and technology of furfural production in modern lignocellulose-feedstock biorefineries. TU Delft, Delft University of Technology.
- Niederl, J.B., Maurmeyer, R.K., 1939. Sugar–phenol condensations. The condensation of D-glucose with phenol. *J. Am. Chem. Soc.* 61, 1005–1010.
- Oefner, P.J., Laizner, A.H., Bonn, G., Bobleter, O., 1992. Quantitative studies on furfural and organic acid formation during hydrothermal, acidic and alkaline degradation of D-xylose. *Monatsh. Chem. Chem. Mon.* 123, 547–556.
- Sixta, H. (2006). Chemical pulping. *Handbook of pulp*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim, pp 3–19
- Takeuchi, Y., Jin, F., Tohji, K., Enomoto, H., 2008. Acid catalytic hydrothermal conversion of carbohydrate biomass into useful substances. *J. Mater. Sci.* 43, 2472–2475.

- Weingarten, R., Cho, J., Conner Jr, W. C., & Huber, G. W. (2010). Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating. *Green Chemistry*, 12(8), 1423-1429.
- Xing, R., Qi, W., & Huber, G. W. (2011). Production of furfural and carboxylic acids from waste aqueous hemicellulose solutions from the pulp and paper and cellulosic ethanol industries. *Energy & Environmental Science*, 4(6), 2193-2205.
- Yang, W., Li, P., Bo, D., Chang, H., Wang, X., & Zhu, T. (2013). Optimization of furfural production from D-xylose with formic acid as catalyst in a reactive extraction system. *Bioresource technology*, 133, 361-369.
- Yemiş, O., & Mazza, G. (2011). Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction. *Bioresource technology*, 102(15), 7371-7378.
- Zeitsch, K. J. (2000). The chemistry and technology of furfural and its many by-products. (1e edition 2000).
- Zhou, C., Zhang, T., 1985. Studies on the reaction of polymerization of furaldehyde by torisonal braid analysis. *Chem. J. Chin. Univ.* 6, 281-283

## CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE

### 8.1 Est-ce qu'il faut concentrer le pré-hydrolysât et pourquoi?

La solution du pré-hydrolysât est assez diluée (un taux de solides de seulement 4.25%) pour être utilisée directement pour la production des produits à haute valeur ajoutée. Ainsi, plusieurs chercheurs ont travaillé sur l'étape de concentration avant de convertir ses composantes (pentoses) en furfural. Certes, dépendamment du facteur de concentration (C.F.) utilisé, l'étape de concentration permettrait de diminuer le volume du pré-hydrolysât à traiter, ce qui baisserait: 1) le coût d'exploitation, puisque la solution concentrée nécessiterait moins de vapeur/énergie pour la chauffer et 2) le capital investi, puisque la taille du réacteur serait réduite. Cette solution est générée durant l'étape de pré-hydrolyse à 170°C. Ainsi, pour la concentrer, deux techniques peuvent être utilisées: l'évaporation ou bien les procédés membranaires.

- La concentration par évaporation est une des techniques les plus énergivores. Ainsi, à cause de son faible taux de solide, la concentration du pré-hydrolysât à l'aide d'évaporation rendra son procédé d'extraction économiquement non viable. Selon Paleologou et al. (2011), une usine de 1000 tonnes de pâte par jour peut générer des revenus d'environ 0.7 M\$/année si le pré-hydrolysât est concentré dans les évaporateurs, puis brûlé avec la liqueur noire dans la chaudière de récupération. L'utilisation du pré-hydrolysât comme une source de vapeur couvrirait à peine le coût d'énergie fournie pour sa concentration et sa combustion. En plus, si on veut valoriser le pré-hydrolysât concentré par évaporation, le chauffage pourrait avoir des effets négatifs sur ses constituants. Le Tableau 24 résume les résultats d'une expérience de concentration du pré-hydrolysât en le chauffant à 100 °C et à pression atmosphérique.

Tableau 24: Effet de la concentration du pré-hydrolysate par évaporation sur la composition du gâteau de lignine, l'état de filtration, le poids moléculaire de la lignine et sa polydispersité.

<i>Concentration (Facteur de Concentration (C.F) = 6,6) suivie d'une précipitation et filtration</i>						<i>Poids moléculaire et distribution de poids moléculaire de la lignine obtenue</i>		
<b>Gâteau</b>			<b>Filtrat</b>			<b>Malls</b>		
Sucres <sup>16</sup> %	Lignine <sup>16</sup> %	Solide %	Sucres <sup>17</sup> %	Lignine <sup>17</sup> %	État	Mw (Da)	Mn (Da)	Mw/Mn
22	75	88.47	50.28	50.82	Très lente	49020	9070	5.4

Les résultats montrent que le gâteau de lignine obtenu après avoir concentré, acidifié et filtré la solution, contient 22% de sucres et 75% de lignine, ce qui signifie qu'une grande quantité des sucres initiaux est retenue dans le gâteau. Le filtrat qui pourrait être utilisé comme source de sucres à valoriser ne contient que la moitié des sucres initiaux et la moitié de la lignine initialement présents dans la solution. Ainsi, la perte de sucres pourrait avoir un effet négatif sur la quantité de furfural formé si le procédé d'évaporation est adopté. En ce qui concerne la lignine, un rendement de récupération de seulement 50% est considéré faible par rapport à la méthode de concentration utilisée (coûteuse), ceci augmenterait son coût de production et par la suite son prix de vente, ce qui risque de la rendre moins compétitive par rapport aux autres types de lignines commerciales. En plus, son poids moléculaire très élevé (49020 Da) pourrait être avantageux dans certaines applications comme la préparation des fibres de carbone mais sa grande hétérogénéité (son indice de polydispersion est de 5.4 comparativement à environ 1.5-2.5 pour les autres types de lignine kraft) pourrait limiter ses applications ou bien nécessiter des étapes subséquentes de modification pour produire un produit plus homogène.

Les résultats démontrent que la concentration du pré-hydrolysate par évaporation entraîne des réactions de condensation et de polymérisation. En effet, comme il a été mentionné dans l'article 1, l'utilisation de l'ultrafiltration pour concentrer le pré-hydrolysate avec la membrane la plus ouverte (100 kDa), qui devrait laisser passer la majorité des molécules ayant une taille inférieure à 100 kDa, a permis de récupérer une lignine avec un poids moléculaire moyen (Mw) de 6365 Da, beaucoup plus petit que 49020 Da, le poids moléculaire de la lignine obtenue par

<sup>16</sup> le pourcentage des sucres et de lignine est exprimé par rapport aux quantités présentes dans le solide

<sup>17</sup> le pourcentage des sucres et de lignine est exprimé par rapport aux quantités initiales de ces composés



évaporation. Ces résultats démontrent la polymérisation de la lignine dans le procédé d'évaporation. En plus, le bilan massique montre que la quantité des sucres récupérés est inférieure à leur quantité initialement présente en solution, ce qui renforce l'hypothèse de leur condensation, leur polymérisation ou bien leur dégradation pendant le chauffage à haute température. Les molécules de lignine peuvent subir des réactions de polymérisation entraînant ainsi, une élévation au niveau du poids moléculaire. La même tendance peut être remarquée lors de la réaction des sucres avec de la lignine par condensation.

- Si le procédé membranaire (ultrafiltration/nanofiltration) est utilisé pour concentrer le pré-hydrolysats, ce dernier qui est généré à 170 °C doit être refroidi à 40 °C (la température tolérée par les différents procédés de fermentation des sucres et à laquelle la majorité des membranes organiques résistent). Dans le cadre de cette étude, la membrane (1 kDa) qui a permis de retenir la grande quantité de sucres pouvait être utilisée à 60 °C. Cependant, le refroidissement du pré-hydrolysats à cette température entraînerait des pertes importantes de chaleur. À cause de la grande quantité d'eau présente dans le pré-hydrolysats (95.8% d'eau), ce dernier se trouve majoritairement sous la forme de vapeur lorsqu'il est chauffé à 170 °C. Ainsi, lorsqu'il est refroidi à 100 °C, la quantité de chaleur perdue est considérable (surtout lorsqu'il s'agit d'une usine qui génère environ 3800 t/j de pré-hydrolysats). Enfin, la solution sous sa forme liquide entraînerait plus de perte de chaleur par unité de masse comparativement à la forme vapeur. Si on considère que l'eau constitue la grande partie du pré-hydrolysats, les pertes peuvent atteindre un niveau très élevé.

Pour récupérer la quantité maximale de sucres et de lignine présents dans le pré-hydrolysats, la membrane la plus serrée (1 kDa) a été utilisée. Pour atteindre un facteur de concentration de 5, la nano-filtration a été réalisée à 60 °C et 30 bars, ce qui signifie qu'il fallait fournir continuellement de l'énergie nécessaire au système de filtration afin de maintenir la température et la pression désirées. Autres solutions qui permettraient de réduire le temps de filtration seraient d'augmenter la surface active de la membrane utilisée dans le système de filtration ou bien utiliser un plus grand nombre de membranes. Cependant, ces deux approches pourraient être assez onéreuses.

- Si la concentration membranaire (nanofiltration) est adoptée, il serait toujours possible d'extraire la lignine. Il est conseillé de récupérer cette lignine, qui semble être différente des autres types de lignines commerciales, pour diversifier le portefeuille des produits de l'usine et,

ainsi, augmenter les revenus. Dans le cadre de cette étude, des revenus de 3.79 M\$/an et de 7.58 M\$/an ont été estimés si la lignine est vendue à 750\$/t et à 1500\$/t, respectivement. Cependant, l'extraction de la lignine demande aussi une quantité d'énergie non négligeable puisque la précipitation et la coagulation ont été réalisées à 73 °C. La coagulation a nécessité 180 min et la filtration a été réalisée à 40 °C.

- Le filtrat obtenu sera utilisé pour produire le furfural, cela veut dire que celui-ci doit être chauffé de 40 °C (température de filtration) jusqu'à 240 °C (température de production du furfural). Bien que le volume de pré-hydrolysât ait baissé de 5 fois (ce qui correspond à 760 t/j de concentrât), la quantité d'énergie nécessaire pour atteindre 240 °C serait assez élevée. En plus, comme rapporté auparavant, 10% des sucres initiaux ont été perdus dans les étapes de concentration et de filtration. Des pertes d'acide acétique sont aussi envisageables puisque celui-ci peut passer facilement à travers la membrane utilisée à cause de son petit poids moléculaire (60 g/mol). Le Tableau 25 montre les résultats obtenus après avoir concentré 5 fois (FC=5) 500 mL de pré-hydrolysât en utilisant la membrane à 1 kDa.

Tableau 25: Effet de la nano-filtration sur la concentration de l'acide acétique et l'acide formique dans le perméat et le concentrât (FC=5, °T=60°C, P=30bars).

<i>Échantillon</i>	<i>Volume (mL)</i>	<i>Acide acétique (mg/L)</i>	<i>Rendement (%)</i>	<i>Acide formique (mg/L)</i>	<i>Rendement (%)</i>
<b>Pré-hydrolysât</b>	500	3389	-	494	-
<b>Concentrât</b>	115	6230	42.3	858	39.9
<b>Permeat</b>	410	2312	55.9	358	59.4

- Les résultats montrent qu'environ 56% d'acide acétique et 60% d'acide formique passent à travers la membrane et se retrouvent dans le perméat. La Figure 45 montre les résultats obtenus après avoir utilisé le filtrat pour produire le furfural. Ce filtrat est caractérisé par une forte concentration de xylose et d'acide sulfurique. Il contient environ 90.5g/L de xylose (110 g/L de sucres) et environ 11.7 g/L d'acide sulfurique. De l'acide sulfurique supplémentaire n'a pas été ajouté au milieu réactionnel. La température de la réaction était de 240 °C.

Le rendement obtenu est d'environ 56%, valeur supérieure au pourcentage obtenu dans le procédé conventionnel même si la concentration de sucres est très élevée (110 g/L). Ce rendement peut

être dû à la récupération de la lignine et au procédé utilisé qui est basé sur la récupération de furfural à partir du milieu réactionnel dès qu'il est produit.

Néanmoins, ce rendement de la production du furfural (56%) reste inférieur à notre objectif et ne répond pas à nos attentes. Ceci est dû à la forte acidité du filtrat et sa haute concentration en sucres. Ces faibles rendements auraient certainement un effet négatif sur les revenus totaux du procédé si cette approche est adoptée.

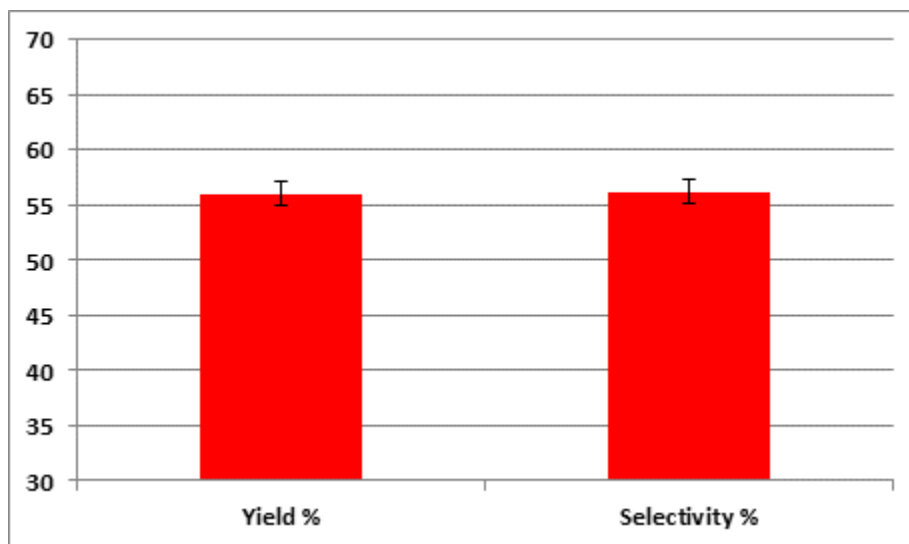


Figure 45: Production de furfural à partir du filtrat.

- Cependant, il est possible de remédier aux problèmes cités en haut, en utilisant la solution originale du pré-hydrolysat, sans aucune concentration, pour produire le furfural. Cette approche offre la possibilité d'avoir un rendement plus élevé en furfural (76%). En plus, le furfural coexiste avec l'acide acétique produit dans ce procédé dans une solution appelée le condensat. En revanche, beaucoup d'énergie serait nécessaire pour chauffer 3800 t/j de pré-hydrolysat de 170 °C à 240 °C. En plus, puisque l'extraction de la lignine n'a pas été envisagée avec cette approche, les revenus vont baisser comparativement aux cas précédents.

## 8.2 Comment valoriser le résidu?

Durant la production de furfural, on obtient un condensat et un résidu. Le condensat est envoyé vers l'unité de concentration et de purification du furfural alors que le résidu, dépendamment de sa composition, peut être envoyé vers le cycle de récupération et utilisé comme une source d'énergie pour l'usine ou bien être utilisé dans différentes applications à haute valeur ajoutée.

La caractérisation du résidu obtenu après la conversion des hémicelluloses en furfural montre la présence de différents composés chimiques comme la lignine, l'acide acétique, l'acide formique, le xylose, l'arabinose, le mannose, le galactose, le glucose, le furfural, l'hydroxy-méthyl-furfural, etc.... La concentration de ces composés varie en fonction des conditions utilisées pour la production du furfural. La séparation ou l'extraction d'un ou plusieurs de ces composés n'est pas très pratique et n'est pas viable économiquement. En effet, la concentration des hémicelluloses change en fonction de la sévérité des conditions expérimentales et en fonction du volume de condensat récupéré. Dans les conditions optimales de production du furfural, la grande partie des hémicelluloses ne peut pas être récupérée puisqu'elle est soit convertie, soit condensée, soit polymérisée, ou bien dégradée. En ce qui concerne le furfural, l'hydroxy-méthyl-furfural, l'acide acétique et l'acide formique, leur faible concentration dans le résidu et le petit volume de ce dernier ne justifient pas leur extraction.

Le Tableau 26 résume les résultats du taux de solides dans le pré-hydrolysate et dans six échantillons de résidus choisis au hasard, la quantité de lignine dans les solides et dans les solutions de résidus.

Tableau 26: Taux de solides et concentration de lignine, dans les résidus après la production du furfural

<i>Échantillon</i>	<i>Solides (%)</i>	<i>Lignine dans les solides (%)</i>	<i>Lignine dans la solution (%)</i>
<b>Pré-hydrolysate</b>	4.25	17.9	0.76
<b>Résidu 1</b>	20.2	16.8	3.40
<b>Résidu 2</b>	9.97	34.5	3.40
<b>Résidu 3</b>	13.5	30.5	4.12
<b>Résidu 4</b>	21.5	33.3	7.17
<b>Résidu 5</b>	10.2	37.3	3.80
<b>Résidu 6</b>	11.6	37.2	4.33

Les résultats montrent que le taux de solides de tous les échantillons analysés a augmenté de 2.3 à 4.9 fois, puisqu'il varie entre 10 et 21% comparativement à seulement 4.25% pour le pré-hydrolysate. Cette augmentation est, en partie, expliquée par la présence de la lignine dans le solide qui a augmenté d'environ 2 fois dans la majorité des résidus analysés, en passant de

17.9%, dans le pré-hydrolysate, à plus que 30% dans les résidus 2 à 6). La même tendance a été observée pour la concentration de la lignine dans la solution qui a augmenté de 4.4 à 9.4 fois. Cette augmentation serait bénéfique si le résidu est envoyé vers la chaudière de récupération, puisque l'augmentation du taux des solides diminuera significativement la quantité de vapeur nécessaire pour concentrer la liqueur noire, après l'avoir mélangé avec cette solution résiduelle. En plus, la contribution d'une quantité importante de lignine au taux de solides augmente la valeur calorifique de ce dernier, puisque la valeur calorifique de la lignine est plus élevée que celle des autres composés organiques présents dans le résidu.

### **8.3 Les usines réceptrices**

Pour implanter ce procédé de production de furfural à partir du pré-hydrolysate à l'échelle industrielle, il faut prendre en compte certaines considérations.

#### **8.3.1 Conversion d'une usine de pâte kraft en une usine de pâte kraft dissoute**

Les usines de pâte kraft représentent des usines réceptrices idéales pour l'implantation de notre procédé. Ces dernières sont les plus touchées par la crise économique à cause de la baisse de la demande du papier, l'augmentation du prix de la matière première (bois) et de l'énergie, et la compétition des usines de pâte dans les pays d'économie émergente où la main d'œuvre et la matière première sont moins chères. Face à cette situation, les usines de pâte en Amérique du nord doivent trouver d'autres alternatives pour leur survie. Comme il a été mentionné auparavant, l'intégration des concepts du bioraffinage pour la diversification de leur portefeuille de produits semble être la solution la plus prometteuse. L'extraction des hémicelluloses et la conversion de l'usine de pâte kraft en une usine de pâte kraft dissoute représente une bonne alternative puisque les hémicelluloses extraites peuvent être utilisées pour la fabrication de produits à haute valeur ajoutée, tandis que la pâte dissoute de grande pureté, plus chère que la pâte kraft, peut augmenter les revenus de l'usine. Cependant, la conversion d'une usine de pâte kraft en une usine de pâte kraft dissoute n'est pas facile puisque cette conversion peut avoir une influence significative sur la production, l'équilibre énergétique et les courants à l'intérieur de l'usine.

Dans le procédé kraft, l'étape de cuisson permet de séparer la grande majorité de la cellulose et une partie des hémicelluloses. Les hémicelluloses et la lignine qui ne sont pas récupérées sont brûlées pour produire de la vapeur. Dans le cas de l'usine de pâte dissoute la situation est

différente, grâce à l'étape de la pré-hydrolyse, une grande partie des hémicelluloses est extraite avant l'étape de mise en pâte ce qui donne à la pâte dissoute sa grande pureté (94 à 96% de cellulose).

Cependant, à cause de l'extraction des hémicelluloses avant l'étape de mise en pâte, le rendement de la production de la pâte diminue (Lundberg et al., 2013; Bood and Nilsson, 2013). En plus, la dégradation d'une partie de la cellulose durant l'étape de pré-hydrolyse ou de mise en pâte peut aussi contribuer à la baisse du rendement (Lundberg et al., 2013). Mais, la production de la même quantité de pâte peut être maintenue en augmentant la quantité du bois traité tant qu'il n'y a pas d'autres facteurs limitants (Lundberg et al., 2013), que ça soit à l'entrée ou bien au milieu du procédé comme les digesteurs, les évaporateurs, ou bien la chaudière de récupération.

Bien évidemment, cette conversion d'une usine kraft en usine de pâte kraft dissoute aurait des effets importants sur l'équilibre énergétique. En plus, si l'usine décide de valoriser les hémicelluloses et la lignine, les besoins en énergie et en vapeur vont augmenter davantage. En même temps, moins de matière organique sera acheminée vers les évaporateurs et la chaudière de récupération (puisque le pré-hydrolysate qui contient la grande majorité des hémicelluloses et de lignine serait acheminé vers une unité de valorisation au lieu d'être mélangé avec la liqueur noire et brûlé) ce qui induit une diminution de la quantité d'énergie qui peut être produite dans l'usine.

#### **8.3.1.1 Effet de l'extraction des hémicelluloses sur le rendement de production de la pâte**

Le rendement moyen d'une usine de pâte kraft est de 43% (Delin, et al., 2005). Lundberg et al. (2013) rapportent que le rendement de la production de la pâte peut diminuer significativement lorsqu'on convertit une usine de pâte kraft en une usine de pâte kraft dissoute. La diminution est d'environ 25 %. Ceci est en cohérence avec les résultats publiés par Marinova, Mateos-Espejel, et Paris (2010); Samuelsson (2012) et Lundberg, Axelsson, Mahmoudkhani et Berntsson (2012). Marinova a démontré que la production d'une usine de pâte kraft peut diminuer de 700 à 518 t/j (environ 26%) après la conversion.

Au cours des dernières années et surtout avant la dernière récession, la majorité des usines kraft de pâtes et papiers en Amérique du Nord ont augmenté graduellement la production de pâtes à papiers jusqu'au point d'atteindre la limite de la capacité de leurs chaudières de récupération qui est habituellement considérée comme le goulot d'étranglement des usines de pâte kraft (Tran et al., 1986; Paleologou et al., 2011; Olsson, Axelsson, & Berntsson, 2006; Lundberg et al., 2012).

Ainsi, après l'extraction de l'hémicellulose et de la lignine dans l'étape de la pré-hydrolyse, il est clair que l'usine peut traiter plus de bois afin de compenser toute perte de rendement de production. Cependant, même si on suppose qu'il n'y aurait pas d'autres goulots d'étranglement qui apparaîtraient dans le procédé, l'usine ne pourrait pas dépasser une certaine capacité de production, une fois que la limite de la capacité de sa chaudière de récupération soit à nouveau atteinte.

La même remarque s'applique aux lessiveurs. Dans certains cas, ce sont les lessiveurs qui peuvent constituer le goulot d'étranglement. En effet, ces unités ont été conçues de telle sorte que la quantité de copeaux de bois qu'ils peuvent traiter soit proportionnelle à la production. Cependant, dans le cas de la conversion, il faut augmenter la quantité du bois traité pour maintenir la production de la pâte stable. Mateos-Espejel et al. (2013) et Bood and Nilsson (2013) parlent d'un facteur de 31% du bois supplémentaire. Tandis que la capacité des lessiveurs doit être augmentée de 77% (Bood and Nilsson, 2013) si la production est maintenue constante.

### **8.3.1.2 Effet de l'extraction des hémicelluloses sur l'équilibre énergétique de l'usine**

La quantité de vapeur nécessaire pour extraire une tonne de pâte dissoute est plus élevée que celle nécessaire pour produire une tonne de pâte kraft (Lundberg et al., 2013). Si la production est maintenue constante après la conversion, il est certain que la consommation de la vapeur augmentera davantage (Lundberg et al., 2013). Cependant, puisque plus de liqueur noire sera brûlée dans la chaudière de récupération, plus de vapeur sera produite (Lundberg et al., 2013).

#### *8.3.1.2.1 1<sup>er</sup> scénario : la quantité du bois utilisée à l'entrée du procédé est gardée constante*

Dans ce cas, Mateos-Espejel et al. (2013) rapportent que la consommation de vapeur et d'eau augmente par 23% et 15%, respectivement, à l'intérieur de l'usine (production = 748 tonnes de pâte par jour). Ceci est dû à l'étape d'extraction des hémicelluloses et aux solides dans la liqueur noire. En effet, la quantité de solides présente de la liqueur noire est réduite de 15,5%, ce qui aboutit à la diminution de la vapeur produite dans la chaudière de récupération. Ainsi, pour compenser la différence, environ 60% de plus de vapeur devrait être produite en brûlant des hydrocarbures/ou la biomasse.

#### *8.3.1.2.2 2<sup>eme</sup> scénario : la quantité de la pâte produite à la sortie du procédé est gardée constante*

D'après Mateos-Espejel et al. (2013), à cause de l'augmentation de la quantité du bois utilisé pour produire la même quantité de pâte, la consommation de la vapeur et d'eau augmente de 33% et 24%, respectivement.

Dans leur étude sur la conversion d'une usine kraft produisant 1227 tonnes de pâte par jour en une usine produisant la même quantité de pâte dissoute, Bood and Nilsson, (2013) rapportent que la demande totale d'énergie due à l'étape d'extraction est de 113 MW. En effet, afin d'atteindre la température d'extraction (175 °C), 21 MW et 92 MW doivent d'être fournis par la vapeur à pression moyenne (MP medium pressure steam) et la vapeur à faible pression (LP low pressure steam), respectivement. Dans cette étude, la quantité du bois utilisé a augmenté de 32% afin de maintenir la production constante.

Dans le but de minimiser la demande d'énergie à l'intérieur de l'usine et de rendre le procédé économiquement viable, plusieurs chercheurs proposent la récupération d'une partie d'énergie contenue dans le pré-hydrolysat durant sa réutilisation. Ainsi, le degré de refroidissement de ce dernier dépend de son utilisation finale. Cependant, dans la majorité des cas, cette solution est supposée d'être refroidie de 170 °C (température d'extraction des hémicelluloses) à 40 °C (Bood and Nilsson, 2013). À titre d'exemple, pour la fermentation, la production du biogaz ou pour autres traitements biologiques, la température désirée est généralement aux alentours de 40 °C (Bood and Nilsson, 2013). Pour la concentration ou la séparation membranaire ou encore la séparation à l'aide des résines, cette température est convenable. C'est pour cette raison que plusieurs études pour réduire la demande d'énergie durant la pré-hydrolyse ont été effectuées.

Bood and Nilsson, (2013) proposent trois différentes procédures ayant différents degrés de complexité, d'investissement et de récupération d'énergie. La première procédure consiste à installer un échangeur de chaleur qui permettra de chauffer le flux d'eau utilisé dans l'étape d'extraction par le flux de pré-hydrolysat produit dans l'étape de pré-hydrolyse. Cette approche qui ne nécessite pas un grand investissement, permettra d'économiser 70 MW des 113 MW nécessaires pour l'étape de pré-hydrolyse (Bood and Nilsson, 2013).

La deuxième approche qui demande plus d'investissement, puisqu'elle consiste à intégrer l'unité d'extraction des hémicelluloses avec le reste de l'usine de pâte dissoute, est basée sur l'utilisation de l'eau tiède pour augmenter la température de l'eau d'extraction jusqu'à 28 °C. Ensuite, la température augmente à 32 °C, une fois que les copeaux du bois soient mélangés avec l'eau.



Finalement, l'utilisation du pré-hydrolysats à 175 °C permettra d'augmenter la température d'eau d'extraction jusqu'à 146 °C. Pour atteindre la température d'extraction (175 °C), 10 MW et 21 MW doivent être fournis par la vapeur LP et la vapeur MP, respectivement. Ainsi, en adoptant cette procédure, jusqu'à 82 MW peuvent être récupérés.

Dans la troisième approche qui nécessite une intégration plus complexe de l'unité d'extraction avec l'usine de pâte dissoute et des investissements beaucoup plus importantes comparativement aux deux premières procédures, jusqu'à 87 MW peuvent être récupérés (Bood and Nilsson, 2013).

Dans une autre étude, Mateos-Espejel et al. (2013) supposent que le pré-hydrolysats doit être refroidi de 160 à 40 °C avant de l'utiliser dans d'autres applications comme la production du biogaz. Ainsi, ils rapportent que l'énergie récupérée peut être utilisée pour chauffer des courants d'eau dans l'usine. Cette approche serait énergétiquement très efficace (l'intégration de l'unité d'extraction avec le reste de l'usine), surtout si d'autres sources de chauffage sont prises en considération pour optimiser le procédé. Ainsi, l'utilisation des effluents comme la liqueur noire et le pré-hydrolysats pour chauffer l'eau utilisée dans le procédé peut diminuer l'utilisation des carburants d'origine pétrochimiques par 65% ce qui correspondrait à 49 MW dans une usine qui produit 748 tonne de pâte par jour.

Dans le même contexte, Lundberg et al. (2012) montrent que de grandes économies de vapeur peuvent être réalisées si les flux de l'unité de pré-hydrolyse sont bien intégrés les uns avec les autres ainsi qu'avec le reste de l'usine. L'utilisation du pré-hydrolysats pour chauffer l'eau d'extraction permettra de diminuer la demande en vapeur par environ 3,3 GJ/t de pâte. L'étude prévoit plus d'économies de vapeur si les flux provenant de la pré-hydrolyse sont intégrés avec le reste de l'usine. En effet, l'eau d'extraction pourrait être préchauffée avec l'excès de chaleur provenant du système d'eau chaude et tiède (HWWS : hot and warm water system) de l'usine et ensuite chauffée avec le pré-hydrolysats (qui pourrait être aussi refroidi de 175 °C à 78 °C). De cette façon, la demande en vapeur de l'unité de pré-hydrolyse peut être significativement réduite. Cependant, afin de rendre l'excès de chaleur disponible, il serait nécessaire de reconfigurer et de réorganiser le HWWS, d'installer de nouveaux échangeurs de chaleur et/ou d'améliorer l'efficacité des échangeurs de chaleur qui existent déjà à l'usine. Les résultats présentés dans cette étude démontrent que l'optimisation de l'utilisation de la vapeur et de l'eau à l'intérieur de

l'usine d'une part, ainsi que l'intégration de l'étape de pré-hydrolyse avec le reste de l'usine d'autre part permettraient d'économiser jusqu'à 0.6 GJ/t et 5.4 GJ/t de vapeur, respectivement pour un total de 6.3 GJ/t (145MW), dû uniquement à l'efficacité d'utiliser des sources d'énergie à l'intérieur de l'usine. En plus, l'excès de vapeur de 2,7 GJ/t (46 MW) présent déjà à l'usine peut être aussi utilisé. Ainsi, en adoptant cette procédure, Lundberg et al. (2012) ont trouvé que l'excès total de vapeur dans une usine convertie est supérieur à celui dans une usine de pâte kraft. Par conséquence, l'excès de vapeur peut être exporté vers un procédé de valorisation des hémicelluloses ou bien de la lignine, ce qui pourrait augmenter les revenus de l'usine, surtout si la lignine est utilisée comme un biocarburant ou bien comme matière première pour les produits chimiques à haute valeur ajoutée (Lundberg et al., 2012). En extrayant la lignine, il est en outre possible d'augmenter la production de la pâte. La vapeur en excès pourrait être utilisée aussi dans la valorisation du pré-hydrolysat pour produire des produits à haute valeur ajoutée (Lundberg et al., 2012).

En 2009, Marinova et ses co-auteurs (Marinova, Mateos-Espejel, Jemaa, et Paris (2009)) ont étudié la conversion d'une usine de pâte kraft (700 t/jour) à une usine de pâte kraft dissoute. Ils rapportent dans leur publication que la quantité de vapeur nécessaire à l'intérieur de l'usine de pâte kraft est de 21.3 GJ/t, tandis que la quantité prévue dans l'usine convertie est de 24.1 GJ/t, la différence est due aux étapes d'extraction (2.15 GJ/t) et de séparation des sucres (0.296 GJ/t) et à la distillation de l'éthanol (0.321 GJ/t). D'autre part, la quantité de la vapeur produite dans la chaudière de récupération subira une diminution de 1.3 GJ/t (de 13.1 dans le cas de l'usine de pâte kraft à 11.8 GJ/t dans le cas de l'usine de pâte kraft dissoute par ce que la valeur calorifique de liqueur noire qui sera envoyée vers la chaudière de récupération sera réduite). Ainsi, la demande de vapeur à l'intérieur de l'usine devient plus importante. Cependant, l'étude montre que l'application de certaines mesures (à savoir : la récupération de la chaleur à partir de certains effluents du procédé, l'utilisation d'une pompe à chaleur et l'intégration d'une stratégie pour améliorer l'utilisation du système d'eau) pourrait diminuer significativement la consommation de la vapeur dans le procédé. Une diminution de 5.04 GJ/t de vapeur pourrait être atteinte.

### **8.3.2 Usines de pâte kraft dissoute existantes**

Le meilleur candidat pour l'intégration d'un tel procédé est l'usine de pâte kraft dissoute. Cependant, il y a plusieurs défis qu'il faut affronter, la pré-hydrolyse étant le plus important. En

effet, malgré sa faible demande énergétique et son court temps de délignification, l'utilisation de la vapeur dans la pré-hydrolyse génère une quantité importante des produits de condensation, la raison pour laquelle une étape supplémentaire intitulée "la neutralisation" est ajoutée dans les usines de pâte kraft dissoute. Néanmoins, cette étape cause une destruction majeure des sucres générés durant la pré-hydrolyse, ce qui rend leur récupération et utilisation presque impossible. Ainsi, l'envoi du pré-hydrolysate au cycle de récupération s'impose. Quant à l'eau, son utilisation dans la pré-hydrolyse demande une quantité importante d'énergie et provoque l'apparition des produits de condensation.

Au niveau industriel, un autre problème technique s'impose après l'étape de pré-hydrolyse. Dans la plupart des usines de pâte kraft dissoute les digesteurs ont été conçus de telle sorte que la solution résultante de la pré-hydrolyse soit envoyée directement vers le cycle de récupération, tandis que les copeaux du bois sont envoyés vers l'étape de cuisson. Aucune étape intermédiaire n'a été envisagée. Ceci implique l'obligation de trouver une solution pour extraire la solution du pré-hydrolysate du digesteur. Ainsi des investissements supplémentaires autres que ceux liés au procédé de la production du furfural doivent être pris en considération.

D'autre part, l'envoi du pré-hydrolysate vers une unité de valorisation donnera la possibilité à l'usine d'augmenter sa production en pâte ou de la maintenir constante. Cela peut se traduire par une augmentation significative de la quantité d'énergie produite à l'intérieur de l'usine. En effet, l'acheminement de pré-hydrolysate vers d'autres unités de valorisation créera un volume vacant dans les évaporateurs et dans la chaudière de récupération, ce volume sera occupé par une quantité supplémentaire de liqueur noire chargée en matière organique et majoritairement lignine. Étant donné que la valeur calorifique de la lignine est deux fois plus élevée que celle des hémicelluloses, cela explique la quantité élevée de vapeur et d'électricité produite.

## CHAPITRE 9 CONCLUSION, CONTRIBUTIONS ET RECOMMANDATIONS

### 9.1 Conclusion

L'utilisation d'un système de filtration membranaire a été expérimentalement validée comme une méthode possible et efficace pour la concentration de pré-hydrolysats dans le but d'extraire la lignine. Une rétention d'environ 99% des sucres et de la lignine a été réalisée à l'aide de la membrane de 1 kDa. Une extraction d'environ 52% de la lignine initiale a été réalisée en utilisant la méthode de précipitation par acidification. La lignine extraite du pré-hydrolysats est dotée de certaines caractéristiques importantes, tels que le faible poids moléculaire (1270 Da), la grande homogénéité ( $M_w/M_n = 1.22$ ) et la pureté élevée (91.7%).

Dans le cas de la production de furfural, un rendement de 70% a été fixé comme principal objectif, afin de dépasser le rendement industriel (inférieur à 50%). Ce rendement important a été atteint avec succès, grâce au développement d'un nouveau procédé. La mise au point de ce procédé a permis d'atteindre un rendement de 77.6% et de 83% lors de l'utilisation du PHLW (pré-hydrolysats générés en utilisant de l'eau) et PHLS (pré-hydrolysats générés en utilisant une solution de dioxyde de soufre de 0.5%), respectivement.

En ce qui concerne la viabilité économique, l'implantation d'une unité de valorisation du pré-hydrolysats aura un effet sur le coût de production dans l'usine (nouveaux équipements et outils, stockage des produits...). Néanmoins, l'usine pourrait générer des produits à valeur ajoutée qui assureront des revenus additionnels considérables (\$1500/t pour le furfural et \$750/t pour la lignine). En plus, la valorisation du pré-hydrolysats permettra d'augmenter la production de la pâte, car le volume cédé par ce dernier pourra être occupé par une quantité additionnelle de liqueur noire. Par conséquent, des quantités plus importantes de copeaux de bois peuvent être traitées, ainsi, une augmentation significative du débit total de la pâte pourrait être obtenue.

D'un autre côté, un déséquilibre du bilan énergétique de l'usine est attendu, vu que la lignine et les hémicelluloses utilisées habituellement dans la production d'énergie seront extraites et transformées. Ainsi, plus d'énergie est nécessaire pour traiter les copeaux de bois additionnels (autrement dit, pour augmenter la production) et pour faire fonctionner l'unité d'extraction de la lignine et de production de furfural. Cependant, l'augmentation de la production de la pâte va

générer une quantité supplémentaire de liqueur noire qui contient une quantité considérable de lignine, et parce que cette dernière a une valeur calorifique relativement élevée (26.9 MJ/kg), il est rentable de récupérer la valeur énergétique liée à sa combustion. Les hémicelluloses quant à elles, ont une valeur calorifique plus faible (13.6 MJ/kg) et leur combustion contribue à environ un quart de l'énergie totale récupérée dans la chaudière de récupération (Christopher, 2013). L'extraction des hémicelluloses à partir du pré-hydrolysats est une option importante qui pourrait ouvrir la porte pour la production de plusieurs produits chimiques à valeur ajoutée et par conséquent améliorer la rentabilité et la compétitivité des usines.

L'exploitation des hémicelluloses est une option attirante pour les usines Kraft qui veulent investir dans le bio-raffinage en intégrant une étape de pré-hydrolyse (présente dans toutes les usines de la pâte dissoute kraft mais absente dans les usines conventionnelles kraft). Il a été démontré que l'implantation de cette unité n'a aucun impact sur le procédé de fabrication de pâte (Christopher, 2013). En plus, les usines de pâte kraft dissoute peuvent bénéficier d'une diminution du temps de cuisson (comparativement aux usines kraft sans étape de pré-hydrolyse) et d'une augmentation de la quantité de la pâte (Christopher, 2013) si l'étape de valorisation est adoptée, en particulier pour les usines ayant une capacité limitée de leurs chaudières de récupération.

Sur le volet social, une telle amélioration du procédé pourrait créer des emplois supplémentaires. En effet, l'introduction de l'étape de séparation de lignine et la conversion des sucres sont des nouveaux procédés qui demandent l'expertise dans le domaine et nécessitent une main d'œuvre qualifiée.

## 9.2 Contributions

- Le développement d'une nouvelle méthode/technique pour la production du furfural en utilisant un dispositif expérimental qui permet de minimiser les réactions secondaires. L'injection de l'acide et l'extraction rapide du furfural dès qu'il est produit sont deux paramètres déterminants pour l'obtention d'un rendement élevé.
- La présentation pour la première fois d'une étude sur la production de furfural à partir du PHLS et avec un rendement très important (supérieure à 80%).

- Le développement d'une nouvelle démarche pour extraire la lignine du pré-hydrolysat (une lignine avec des propriétés différentes des lignines commerciales).
- La mise en évidence des caractéristiques importantes de cette lignine (faible poids moléculaire, excellente homogénéité, nombre important de groupements fonctionnels).
- Demande de brevet soumis en avril 2016 (regarder l'annexe A)

### 9.3 Recommandations

Suite aux résultats et conclusions générés dans cette étude, il est recommandé que les futures recherches couvrent:

- Développement d'une méthode de pré-hydrolyse capable d'extraire une quantité maximale d'hémicelluloses et une quantité minimale de lignine.
- Étude techno-économique poussée sur la production de furfural à partir de PHLW et PHLS.
- Étude du bilan énergétique du procédé de production de furfural à partir du pré-hydrolysat, après l'étape de concentration et après l'étape d'extraction de la lignine.
- Utilisation des substances ayant la capacité d'écarter la lignine de la réaction (l'inactiver) durant la production du furfural.
- Étude de l'effet d'autres sources de pentoses (liqueurs noires kraft, liqueurs noires des usines de pâte dissoute,.....) sur le rendement de la production de furfural.

#### Avantages du procédé

- En général, la matière première utilisée dans la production de furfural au niveau industriel est d'origine agricole, ce qui peut limiter la disponibilité des ressources. Le procédé proposé dans le cadre de ce travail est basé sur l'utilisation d'une solution secondaire, utilisée habituellement pour la production de vapeur dans la chaudière de récupération du procédé kraft et qui consomme beaucoup d'énergie pour qu'elle soit concentrée dans des évaporateurs avant d'être brûlée. Cette source d'hémicelluloses peut être une alternative aux ressources agricoles destinées à la nutrition de l'humain. Son utilisation pour la production de furfural est caractérisée par :

- Une bonne compatibilité avec les usines de pâte et papier;
- Présente un rendement considérable (supérieur à 77%);
- Possibilité d'orienter le procédé vers l'extraction de la lignine et la production de furfural;
- Demande une faible concentration d'acide par rapport au procédés industriel;
- Possibilité de valoriser le résidu;
- Le résidu ne présente aucun risque environnemental puisqu'il est possible de l'envoyer vers la chaudière de récupération pour générer la vapeur et l'énergie. Il ne demande pas une concentration importante (comparativement à la liqueur noire et au pré-hydrolysats original) parce qu'il a déjà subi une concentration durant l'étape de production de furfural. Par conséquent, il présente un taux de solides considérable capable de générer de la chaleur lors de la combustion;
- Possibilité d'appliquer ce procédé pour d'autres sources de sucres C5.

## BIBLIOGRAPHIE

- Adler, E. (1977). lignin chemistry-past, present and future. wood science and technology, vol 11 (3), 169-218.
- Agirrezabal-Telleria, I., Larreategui, A., Requies, J., Güemez, M. B., & Arias, P. L. (2011). Furfural production from xylose using sulfonic ion-exchange resins (Amberlyst) and simultaneous stripping with nitrogen. *Bioresource technology*, 102(16), 7478-7485.
- Agirrezabal-Telleria, I., Requies, J., Güemez, M. B., & Arias, P. L. (2012). Furfural production from xylose+ glucose feedings and simultaneous N 2-stripping. *Green Chemistry*, 14(11), 3132-3140.
- Aguilar, R., Ramirez, J.A., Garrote, G., & Vazquez, M., (2002). Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Food Engineering*, 55, 309–318.
- Ajao, O. A. (2014). Development of Hemicelluloses Biorefineries for Integration Into Kraft Pulp Mills (Doctoral dissertation, École Polytechnique de Montréal).
- Alén, R., Patja, P., and Sjöström, E. (1979). Carbon dioxide precipitation of lignin from pine kraft black liquor, *Tappi Journal* 62(11), 108-110.
- Alén, R., Hartus, T., & Sjöström, E. (1989). By-products from alkaline pulping liquors. Part 1. Recovery of aliphatic acids from kraft black liquors. In *Proc.(Posters) Int. Symp. Wood & Pulp Chem.*, Vth, Raleigh, NC, USA (pp. 159-164).
- Alonso, M.V., Oliet, M., Rodriguez, F., Astarloa, G., Echeverria, J.M. (2004). Use of a methylolated softwood ammonium lignosulfonate as partial substitute of phenol in resol resins manufacture. *J. Appl. Polym. Sci.*, 94(2), 643-650.
- Avignon, G., Jaeggle, W., Steinmueller, H. & Steiner, T. (1990). Combined process for thermally and chemically treating lignocellulose-containing biomass and for producing furfural. US Patent 4971657.
- Baktash, M. M., Ahsan, L., & Ni, Y. (2015). Production of furfural from an industrial pre-hydrolysis liquor. *Separation and Purification Technology*, 149, 407-412.
- Bamufleh, H. S., Alhamed, Y. A., & Daous, M. A. (2013). Furfural from midribs of date-palm trees by sulfuric acid hydrolysis. *Industrial Crops and Products*, 42, 421-428.
- Barbosa, B. M., Colodette, J. L., Longue Júnior, D., Gomes, F. J. B., & Martino, D. C. (2014). Preliminary Studies on Furfural Production from Lignocellulosics. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 34(3), 178-190.
- Bernini, R., Barontini, M., Mosesso, P., Pepe, G., Willför, S. M., Sjöholm, R. E., ... & Saladino, R. (2009). A selective de-O-methylation of guaiacyl lignans to corresponding catechol derivatives by 2-iodoxybenzoic acid (IBX). The role of the catechol moiety on the toxicity of lignans. *Organic & biomolecular chemistry*, 7(11), 2367-2377.
- Bidlack, J., Malone, M., & Benson, R. (1992). Molecular structure and component integration of secondary cell walls in plants. In *Proceedings of the Oklahoma Academy of Science* (Vol. 72, pp. 51-56).



- Binder, J. B., Blank, J. J., Cefali, A. V., & Raines, R. T. (2010). Synthesis of furfural from xylose and xylan. *ChemSusChem*, 3(11), 1268-1272.
- Bood, J., & Nilsson, L. (2013). Energy Analysis of Hemicellulose Extraction at a Softwood Kraft Pulp Mill Case Study of Södra Cell Värö. Master of Science Thesis, Department of Energy and Environment, Division of Heat and Power technology, Chalmers University OF Technology, Gothenburg, Sweden, 2013.
- Brovenko, G.N., & Gusel'nikova, T.V. (1993). Chemical composition of wood hydrolysates as a substrate for microbial protein synthesis. 1. Furfural and hydroxymethylfurfural. *Gidoliz. Lesokhim. Promst.*, I, 6-10.
- Cai, C. M., Zhang, T., Kumar, R., & Wyman, C. E. (2014). Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89(1), 2-10.
- Carvalho, F., Duarte, L. C., & Gírio, F. M. (2008). Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 849-864.
- Chen, X., Wang, Z., Fu, Y., Li, Z., & Qin, M. (2014). Specific lignin precipitation for oligosaccharides recovery from hot water wood extract. *Bioresource technology*, 152, 31-37.
- Chheda, J. N., Roman-Leashkov, Y., & Dumesic, J. A. (2007). Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and polysaccharides, *Green Chem*, 9(4), 342-350.
- Christopher, L. P. (2013). Integrated Forest Biorefineries: Current State and Development Potential. Chapitre 1 : Challenges and Opportunities.
- Ciochina, L. V. (2003). Structure et composition chimique des lignines pyrolytique provenant de l'huile pyrolytique de l'écorce de bois mou. Mémoire de Maitre ès sciences. Faculté des sciences et de génie. Université Laval (Québec) Canada
- Comer, C. M. (2008). Synthese and caracterization of monomere and polymères from biorenewable ressources by photochemical reactions : furfural and starch-G-PMMA. (Thèse de doctorta, The University of Iowa, page7).
- Condezo, T, A. C., Silva, C, M., Colodette, J, L., Mounteer, A, H. (2016). Biotreatment Process and Membrane Fractionation of Dissolving Pulp Pre-Hydrolysis Liquor. Communication présentée à Paper week. Canada. Montreal.
- Cruz, J. M., Domínguez, J. M., Domínguez, H., & Parajó, J. C. (2001). Antioxidant and antimicrobial effects of extracts from hydrolysates of lignocellulosic materials. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(5), 2459-2464.
- Dashtban, M., Gilbert, A., Fatehi, P. (2012). Production of furfural: overview and challenges, *J. Sci. Technol. Forest Prod. Proc (J-For)*. 2(4), 44-53.
- Delin, L., Niklas, B., Anders, L., Asa, S., Birgit, B., & Asa, S. (2005). FRAM 09: Bleached market kraft pulp mill- Reference and type mill. Part of an R&D program, STFI, Stockholm.

- De Jong, W., & Marcotullio, G. (2010). Overview of biorefineries based on co-production of furfural, existing concepts and novel developments. *International journal of chemical reactor engineering*, 8(1).
- Dias, A. S., Pillinger, M., & Valente, A. A. (2005). Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts. *Journal of Catalysis*, 229(2), 414-423.
- Dias, A.S., Lima, S., Brandao, P., Pillinger, M., Rocha, J., & Valente, A. A., (2006). Liquid-phase dehydration of D-xylose over microporous and mesoporous niobium silicates. *Catalysis letters*, 108, 179-186.
- Dias, A. S., Pillinger, M., & Valente, A. A. (2005). Liquid phase dehydration of D-xylose in the presence of Keggin-type heteropolyacids. *Applied Catalysis A: General*, 285(1), 126-131.
- Dias, A. S., Lima, S., Pillinger, M., & Valente, A. A. (2010). Furfural and Furfural-Based Industrial-Chemicals. *Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Synthetic Chemistry*, 8, 167-186.
- Dias, A. S., Lima, S., Pillinger, M., & Valente, A. A. (2006). Acidic cesium salts of 12-tungstophosphoric acid as catalysts for the dehydration of xylose into furfural. *Carbohydrate Research*, 341, 2946-2953.
- Effendi, A., Gerhauser, H., & Bridgwater, A. V. (2008). Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(8), 2092-2116.
- Efremov, A. A. (1995). New thermocatalytic methods of chemicals producing from lignocellulosic materials in the presence of acid-type catalysts. In *Intl Symposium Wood Pulping Chemistry, 8th, Helsinki* (pp. 689-696).
- Enslow, K. R., & Bell, A. T. (2015). The Role of Metal Halides in Enhancing the Dehydration of Xylose to Furfural. *ChemCatChem*, 7(3), 479-489.
- Fang, J. M., Sun, R. C., Tomkinson, J., & Fowler, P. (2000). Acetylation of wheat straw hemicellulose B in a new non-aqueous swelling system. *Carbohydrate Polymers*, 41(4), 379-387.
- Fengel, D., & Wegener, G. (1984). Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. *Walter de Gruyter*, 613, 1960-82.
- Filley, T. R., Cody, G. D., Goodell, B., Jellison, J., Noser, C., & Ostrofsky, A. (2002). Lignin demethylation and polysaccharide decomposition in spruce sapwood degraded by brown rot fungi. *Organic Geochemistry*, 33(2), 111-124.
- Galbe, M., & Zacchi, G. (2002). A review of the production of ethanol from softwood. *Applied microbiology and biotechnology*, 59(6), 618-628.
- Gámez, S., González-Cabriaes, J. J., Ramírez, J. A., Garrote, G., & Vázquez, M. (2006). Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. *Journal of food engineering*, 74(1), 78-88.
- García, A., Toledano, A., Serrano, L., Egüés, I., González, M., Marín, F., & Labidi, J. (2009). Characterization of lignins obtained by selective precipitation. *Separation and Purification Technology*, 68(2), 193-198.

- Gosselink, R. J. A., Guran, B., and Abächerli, A. (2004). Co-ordination network for lignin-standardisation, production and applications adapted to market requirements (eurolignin), *Industrial Crops and Products* 20, 121-129.
- Griggs, B. F. (1985). Modification of kraft lignins by sulfomethylation and oxidative sulfonation: Structure and mechanisms. *UMI. thèse de doctorat , north Carolina state university, department of wood and paper science.*
- Hamelinck, C. N., Van Hooijdonk, G., & Faaij, A. P. (2005). Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle-and long-term. *Biomass and bioenergy*, 28(4), 384-410.
- Helander, M. (2014). The use of membrane filtration to improve the properties of extracted wood componets. *KTH Chemical Science and Engineering. Phd Thesis.*
- Helander, M., Theliander, H., Lawoko, M., Henriksson, G., Zhang, L., & Lindström, M. E. (2013). Fractionation of technical lignin: Molecular mass and pH effects. *BioResources*, 8(2), 2270-2282.
- Herrera, A., Tellez-Luis, S.J., Gonzalez-Cabriaes, J.J., Ramirez, J.A., & Vazquez, M. (2004). Effect of the hydrochloric acid concentration on the hydrolysis of the sorghum at atmospheric pressure. *Journal of Food Engineering*, 63, 103-109.
- Herrera, A., Tellez-Luis, S.J., Ramirez, J.A., & Vazquez, M. (2003). Production of xylose from sorghum straw using hydrochloric acid. *Journal of Cereal Science*, 37, 267-274.
- Holladay, J.E., Bozell, J.J., White, J.F., Johnson, D. (2007). Top value-added chemicals from biomass. Volume II- Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin (No. PNNL 16983). *Pacific northwest national laboratory, USA.*
- Hood, E. E., Nelson. P., & Powell, R. 2011, book :Plant Biomass Conversion, chapter 9, page 207, Wiley-Blackwell, Chichester.
- Howard, Guy. C. (1929). Process of treating waste sulphite liquor. *U.S. Patent No 1,699,845.*
- Howard, Guy. C. (1932). Process of treating waste sulphite liquor. *U.S. Patent No 1,856,558.*
- Howard, Guy. C. (1933). Process of treating waste sulphite liquor. *U.S. Patent No 1,924,361.*
- Hu, L., Pan, H., Zhou, Y., & Zhang, M. (2011). Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: A brief review. *BioResources*, 6(3), 3515-3525.
- Huang. S. (2014). Reductive Depolymerization of Kraft Lignin for Chemicals and Fuels Using Formic Acid as a In-Situ Hydrogen Source. University of Western Ontario - Electronic Thesis and Dissertation Repository. Paper 2323.
- Inwood, J., Paul. W. 2014. Sulfonation of kraft lignin to water soluble value added products. Thesis Master of Science in Environmental Engineering, Lakehead University of Thunder Bay, <http://lurepository.lakeheadu.ca:8080/bitstream/handle/2453/573/InwoodJ2014m-1a.pdf?sequence=1>.
- Jacquet, N., Vanderghem, C., Blecker, C., & Paquot, M. (2010). La steam explosion: application en tant que prétraitement de la matière lignocellulosique/Application of steam explosion

- for the pretreatment of the lignocellulosic raw materials. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 14, 561-566.
- Jahan, M. S., Liu, Z., Wang, H., Saeed, A., & Ni, Y. (2012). Isolation and characterization of lignin from prehydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production. *Cellul. Chem. Technol*, 46(3-4), 261-267.
- Jeanson, P. (2001). Études de l'hydrogénation électrocatalytique de modèles de lignine et de la lignine. *Université de Sherbrooke (Quebec) Canada*. 112p.
- Jönsson, A. S., Nordin, A. K., & Wallberg, O. (2008). Concentration and purification of lignin in hardwood kraft pulping liquor by ultrafiltration and nanofiltration. *Chemical Engineering Research and Design*, 86(11), 1271-1280.
- KATŌ, K. Ultrastructure of the plant cell wall: biochemical viewpoint. In : *Plant Carbohydrates II*. Springer Berlin Heidelberg, 1981. p. 29-46.
- Kaur, I., & Ni, Y. (2015). A process to produce furfural and acetic acid from pre-hydrolysis liquor of kraft based dissolving pulp process. *Separation and Purification Technology*, 146, 121-126.
- Khitrin, K. S., Fuks, S. L., Khitrin, S. V., Kazienkov, S. A., & Meteleva, D. S. (2012). Lignin utilization options and methods. *Russian Journal of General Chemistry*, 82(5), 977-984.
- Kim, E. S., Liu, S., Abu-Omar, M. M., & Mosier, N. S. (2012). Selective Conversion of Biomass Hemicellulose to Furfural Using Maleic Acid with Microwave Heating. *Energy Fuels*, 26, 1298-1304.
- Kordsachia, O., Roskopf, S., & Patt, R. (2004). Production of spruce dissolvingpulp with the prehydrolysis alkaline sulfite process (PH-ASA). *Lenzinger Berichte*, 83, 24–34.
- Kouisni, L., Holt-Hindle, P., Maki, K., Paleologou, M. 2012. The Lignoforce system: A new process for the production of high quality lignin from black liquor. *J. Sci. Tech. Forest Prod. Proc.*, 2(4), 6-10.
- Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2009). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & engineering chemistry research*, 48(8), 3713-3729.
- Laurichesse, S., & Avérous, L. (2014). Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*, 39(7), 1266-1290.
- Lavarack, B.P., Griffin, G.J., & Rodman, D. (2002). The acid hydrolysis of sugar cane bagasse hemicelluloses to produce xylose, arabinose, glucose and other products. *Biomass and Bioenergy*, 23, 367-380.
- Lehnen, R., Saake, B., & Nimz, H. H. (2001). Furfural and hydroxymethylfurfural as by-products of FORMACELL pulping. *Holzforschung*, 55(2), 199-204.
- Lenihan, P., Orozco, A., O'Neill, E., Ahmad, M. N. M., Rooney, D. W., & Walker, G. M. (2010). Dilute acid hydrolysis of lignocelluloses biomass. *Chemical Engineering Journal*, 156, 395-403.

- Lessard, J., Morin, J. F., Wehrung, J. F., Magnin, D., & Chornet, E. (2010). High yield conversion of residual pentoses into furfural via zeolite catalysis and catalytic hydrogenation of furfural to 2-methylfuran. *Topics in Catalysis*, 53(15-18), 1231-1234.
- Liu, H., Hu, H., Jahan, M. S., & Ni, Y. (2013). Furfural formation from the pre-hydrolysis liquor of a hardwood kraft-based dissolving pulp production process. *Bioresource technology*, 131, 315-320.
- Liu, H., Hu, H., Jahan, M. S., & Ni, Y. (2015). Improvement of furfural production from concentrated preHydrolysis liquor (PHL) of a kraft-based hardwood dissolving pulp production process. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 35(4), 260-269.
- Liu, C., & Wyman, C. E. (2006). The enhancement of xylose monomer and xylotriose degradation by inorganic salts in aqueous solutions at 180 C. *Carbohydrate research*, 341(15), 2550-2556.
- Liu, X., Wang, J., Li, S., Zhuang, X., Xu, Y., Wang, C., & Chu, F. (2014). Preparation and properties of UV-absorbent lignin graft copolymer films from lignocellulosic butanol residue. *Industrial Crops and Products*, 52, 633-641.
- Lundberg, V., Axelsson, E., Mahmoudkhani, M., & Berntsson, T. (2012). Energy Analysis for Conversion of a Kraft Pulp Mill into a Dissolving Pulp Mill. In *15th International Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES)*. Prague, CZECH REPUBLIC. AUG 25-29, 2012 (Vol. 29, pp. 13-18).
- Lundberg, V., Bood, J., Nilsson, L., Mahmoudkhani, M., Axelsson, E., & Berntsson, T. (2013). Enlarging the Product Portfolio of a Kraft Pulp Mill via Hemicellulose and Lignin Separation–Process Integration Studies in a Case Mill. In *Chemical Engineering Transactions: 16th International Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES)* (Vol. 35, pp. 127-132).
- Mabee, W. E., Gregg, D. J., Saddler, J. N. (2005). Assessing the emerging biorefinery sector in Canada. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 121, 765-778.
- Machani, M. (2014). Approches d'aide à la décision pour une transformation efficace de l'industrie forestière au Canada, Cas des compagnies de pâtes et papiers. *Thèse. Doctorat en génie mécanique. Philosophiae doctor (Ph.D.). Université Laval. Québec.*
- Madad, N. (2011). *Fractionnement et polymérisation enzymatique des lignosulfonates de sodium: études structurale, chimique, physico-chimique et cinétique* (Doctoral dissertation, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL).
- Mamman, A. S., Lee, J. M., Kim, Y. C., Hwang, I. T., Park, N. J., Hwang, Y. K., Chang, J. S., & Hwang, J. S. (2008). Furfural: Hemicellulose/xyloso-derived biochemical. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, 2, 438-454.
- Mandalika, A., & Runge, T. (2012). Enabling integrated biorefineries through high-yield conversion of fractionated pentosans into furfural. *Green Chemistry*, 14(11), 3175- 3184.
- Mao, L., Zhang, L., Gao, N., & Li, A. (2012). FeCl<sub>3</sub> and acetic acid co-catalyzed hydrolysis of corncob for improving furfural production and lignin removal from residue. *Bioresource technology*, 123, 324-331.

- Mao, L., Zhang, L., Gao, N., & Li, A. (2013). Seawater-based furfural production via corncob hydrolysis catalyzed by FeCl<sub>3</sub> in acetic acid steam. *Green Chemistry*, 15(3), 727-737.
- Marcotullio, G., & Jong, W. De. (2011). Furfural formation from D-xylose: the use of different halides in dilute aqueous acidic solutions allows for exceptionally high yields. *Carbohydrate Research*, 346, 1291-1293.
- Marinova, M., Mateos-Espejel, E., Jemaa, N., & Paris, J. (2009). Addressing the increased energy demand of a Kraft mill biorefinery: The hemicellulose extraction case. *Chemical engineering research and design*, 87(9), 1269-1275.
- Marinova, M., Mateos-Espejel, E., & Paris, J. (2010). From kraft mills to forest biorefinery: An energy and water perspective. II. Case study. *Cellulose Chemistry & Technology*, 44(1), 21-26.
- Mateos-Espejel, E., Radiotis, T., & Jemaa, N. (2013). Implications of converting a kraft pulp mill to a dissolving pulp operation with a hemicellulose extraction stage. *Tappi Journal*, 12(2), 29-38.
- Merewether, J. W. T. (1961). Lignin XIV. The Precipitation of Lignin from Kraft Black Liquor. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 15(6), 168-177.
- Merewether, J. W. T. (1962). The precipitation of lignin from eucalyptus kraft black liquors. *Tappi Journal*, 45, 159-163.
- Montane, D., Salvado, J., Torras, C., & Farriol, X. (2002). High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production. *Biomass and Bioenergy*, 22, 295-304.
- Mörck, R., Reimann, A., & Kringstad, K. P. (1986). Fractionation of kraft lignin by successive extraction with organic solvents: functional groups, <sup>13</sup>C NMR spectra and molecular weight distributions. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 40, 51-60.
- Mörck, R., Reimann, A., & Kringstad, K. P. (1988). Fractionation of kraft lignin by successive extraction with organic solvents. III. Fractionation of kraft lignin from birch. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 42(2), 111-116.
- Moreau, C., Durand, R., Peyron, D., Duhamet, J., & Rivalier, P. (1998). Selective Preparation of Furfural from Xylose Over Microporous Solid Acid Catalysts, *Industrial Crops and Products*, 7, 95-99.
- Morin, J-F. (2008) étude de déshydratation des pentoses dans un réacteur tubulaire visant la production du furfural dans un milieu bi-phasique. (*Mémoire de maîtrise ès science appliquée, université de Sherbrook, Quebec, Canada, page 5*).
- Mussatto, S. I., Fernandes, M., & Roberto, I. C. (2007). Lignin recovery from brewer's spent grain black liquor. *Carbohydrate Polymers*, 70(2), 218-223.
- Nigam, J. N. (2002). Bioconversion of water-hyacinth (*Eichhornia crassipes*) hemicellulose acid hydrolysate to motor fuel ethanol by xylose-fermenting yeast. *Journal of Biotechnology*, 97(2), 107-116.

- Norgren, M., & Lindström, B. (2000). Physico-chemical characterization of a fractionated kraft lignin. *Holzforschung*, 54(5), 528-534.
- Norgren, M. (2000). Some aspects on the physical chemistry of kraft lignins in aqueous solutions: Theoretical considerations and practical implications. *Thesis, mid Sweden University, Sundsvall, Sweden*.
- Norgren, M., & Mackin, S. (2009). Sulfate and surfactants as boosters of kraft lignin precipitation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(10), 5098-5104.
- Ogier, J. C., Ballerini, D., Leygue, J. P., Rigal, L., & Pourquie, J. (1999). Ethanol Production from Lignocellulosic Biomass, *Oil & Gas Science and Technology*, 54, 67-94.
- Ohman F, (2006), Precipitation and separation of lignin from Kraft black liquor, thesis for the degree of licentiate of engineering, *Chalmers University of Technology, Göteborg (Sweden)*, 52 pages.
- Ohmann, F., Theliander, H., Tomani, P., and Axegard, P. (2006). Method for Separating Lignin from Black Liquor, *International Patent Application, WO2006/031175 A1 (published March 23, 2006)*.
- Ohman, F. and Theliander, H., (2007). «Filtration properties of lignin precipitated from black liquor», *Tappi Journal*, 6(7), 3-9.
- Okamoto, T., Takeda, H., Funabiki, T., Takatani, M., & Hamada, R. (1996). Fundamental studies on the development of lignin-based adhesives, I. Catalytic demethylation of anisole with molecular oxygen. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 58(2), 237-242.
- Olsson, M. R., Axelsson, E., & Berntsson, T. (2006). Exporting lignin or power from heat-integrated kraft pulp mills: A techno-economic comparison using model mills. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 21(4), 476-484.
- Paleologou, M., Radiotis, T., Kouisni, L., Jemaa, N., Mahmood, T., Browne, T., & Singbeil, D. (2011). New and emerging biorefinery technologies and products for the canadian forest industry. *J-FOR-Journal of Science and Technology for Forest Products and Processes*, 1(3), 6-14.
- Pajtik, J., & Ladomersky, T. (1989). Technical and economic parameter of producing furfural by a single or two stage method. In *Proc. Interprogress, 89 Conf.* (pp. 216-222).
- Patrick, K. (2011). dissolving pulp gold rush in high gear, *PAPER 360°, TAPPI*, 8-11.
- Quin, Z.Z. (1991). Eluting medium from furfural residues. *Pap. Making*, 2, 53-54.
- Ragnar, M., Lindgren, C. T., & Nilvebrant, N. O. (2000). pKa-values of guaiacyl and syringyl phenols related to lignin. *Journal of wood chemistry and technology*, 20(3), 277-305.
- Rahman, S.H.A., Choudhury, J.P., & Ahmad, A.L. (2006). Production of xylose from oil palm empty fruit bunch fiber using sulfuric acid. *Biochemical Engineering Journal*, 30, 97-103.
- Reti, C., Casetta, M., Duquesne, S., Bourbigot, S., & Delobel, R. (2008). Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin. *Polymers for advanced Technologies*, 19(6), 628-635.

- Rinaldi, R., & Schuth, F. (2009). Design of solid catalysts for the conversion of biomass. *Energy and Environmental Science*, 2, 610-626.
- Rodriguez-Chong, A., Ramirez, J.A., Garrote, G., & Vazquez, M. (2004). Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. *Journal of Food Engineering*, 61, 143-152.
- Rong, C., Ding, X., Zhu, Y., Li, Y., Wang, L., Qu, Y., Ma, X., Wang, Z. (2012). Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts. *Carbohydrate Research*, 350, 77-80.
- Saeed, A., Fatehi, P., & Ni, Y. (2011). Chitosan as a flocculant for pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process. *Carbohydrate Polymers*, 86(4), 1630-1636.
- Saha, B. (2003). Hemicellulose bioconversion, *J. Ind. Microbiol. Biototechnol*, 30, 279-291.
- Saito, T., Perkins, J. H., Vautard, F., Meyer, H. M., Messman, J. M., Tolnai, B., & Naskar, A. K. (2014). Methanol fractionation of softwood kraft lignin: Impact on the lignin properties. *ChemSusChem*, 7(1), 221-228.
- Samuelsson Å. (2012). Research Manager, Innventia AB. Personal communication.
- Sena-Martins, G., Almeida-Vara, E., & Duarte, J.C. (2008). Eco-friendly new products form enzymatically modified industrial lignins. *Ind. Crops Prod*, 27, 189-195.
- Shi, H., Fatehi, P., Xiao, H., & Ni, Y. (2011). A combined acidification/PEO flocculation process to improve the lignin removal from the pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process. *Bioresource technology*, 102(8), 5177-5182.
- Shi, H., Fatehi, P., Xiao, H., & Ni, Y. (2012a). A process for isolating lignin of pre-hydrolysis liquor of kraft pulping process based on surfactant and calcium oxide treatments. *Biochemical engineering journal*, 68, 19-24.
- Shi, H., Fatehi, P., Xiao, H., & Ni, Y. (2012b). Optimizing the poly ethylene oxide flocculation process for isolating lignin of prehydrolysis liquor of a kraft-based dissolving pulp production process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(14), 5330-5335.
- Shi, X., Wua, Y., Li, P., Yi H., Yang, M., Wang, G. (2011c). Catalytic conversion of xylose to furfural over the solid acid  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$  catalysts. *Carbohydrate Research*, 346, 480-487.
- Sixta, H. (2006). Chemical pulping. Handbook of pulp, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim*, 3-19.
- Sixta, H., Harms, H., Dapia, S., Parajo, J. C., Puls, J., Saake, B., Fink, H. P., & Röder, T. (2004). Evaluation of new organosolv dissolving pulps. Part I: preparation, analytical characterization and viscose processability. *Cellulose*, 11(1), 73-83.
- Sivers, M.V., & Zacchi, G. (1995). A techno-economical comparison of three processes for the production of ethanol from pine. *Bioresource Technology*, 51, 43-52.
- Smook, G.A. (2002). Handbook for Pulp and Paper Technologists. Vol. 3rd edition.: *Angus Wilde Publications Inc.*



- Sun, R., & Tomkinson, J. (2001). Fractional separation and physico-chemical analysis of lignins from the black liquor of oil palm trunk fibre pulping. *Separation and Purification Technology*, 24(3), 529-539.
- Sun, R., Tomkinson, J., & Bolton, J. (1999). Effects of precipitation pH on the physico-chemical properties of the lignins isolated from the black liquor of oil palm empty fruit bunch fibre pulping. *Polymer degradation and stability*, 63(2), 195-200.
- Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource technology*, 83(1), 1-11.
- Takagaki, A., Ohara, M., Nishimura, S., & Ebitani, K. (2010). One-pot formation of furfural from xylose via isomerization and successive dehydration reactions over heterogeneous acid and base catalysts. *Chemistry Letters*, 39(8), 838-840.
- Tejado, A., Pena, C., Labidi, J., Echeverria, J. M., & Mondragon, I. (2007). Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology*, 98(8), 1655-1663.
- Thorp, B. (2005). Biorefinery Offer Industry Leaders Business Model for Major Change. *Pulp & Paper*, 79(11), 35-39.
- Thring, R. W., Vanderlaan, M. N., & Griffin, S. L. (1996). Fractionation of Alcell® lignin by sequential solvent extraction. *Journal of wood chemistry and technology*, 16(2), 139 -154.
- Toledano, A., García, A., Mondragon, I., & Labidi, J. (2010). Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 71(1), 38-43.
- Toledano, A., Serrano, L., Garcia, A., Mondragon, I., & Labidi, J. (2010). Comparative study of lignin fractionation by ultrafiltration and selective precipitation. *Chemical Engineering Journal*, 157(1), 93-99.
- Tomani, P. (2010). The lignoboost process. *Cellulose Chemistry and Technology*, 44(1-3), 53-58.
- Tuteja, J., Nishimura, S., & Ebitani, K. (2012). One-pot synthesis of furans from various saccharides using a combination of solid acid and base catalysts. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 85(3), 275-281.
- Uloth, V. C., & Wearing, J. T. (1989). Kraft lignin recovery: acid precipitation versus ultrafiltration. I: Laboratory test results. *Pulp & Paper Canada*, 90(9), 67-71.
- Vazquez, M., Oliva, M., Tellez-Luis, S.J., Ramirez, J.A., (2007). Hydrolysis of sorghum straw using phosphoric acid: evaluation of furfural production. *Bioresource Technology*, 98, 3053-3060.
- Vedernikov, N. (1995). New approach in furfural production from pulping waste liquor. In *Proc. 8th. Intern. Symp. Wood Pulping Chem*, 367-370.
- Vom Stein, T., Grande, P. M., Leitner, W., & Domínguez de María, P. (2011). Iron-Catalyzed Furfural Production in Biobased Biphasic Systems: From Pure Sugars to Direct Use of Crude Xylose Effluents as Feedstock. *ChemSusChem*, 4(11), 1592-1594.
- Wang, Q., Jahan, M. S., Liu, S., Miao, Q., & Ni, Y. (2014a). Lignin removal enhancement from prehydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production by laccase-induced polymerization. *Bioresource technology*, 164, 380-385.

- Wang, Q., Liu, S., Yang, G., & Chen, J. (2015). Modeling laccase-induced lignin removal in prehydrolysis liquor from kraft-based dissolving pulp production. *Bioresource technology*, 175, 638-641.
- Wang, Z., Jiang, J., Wang, X., Fu, Y., Li, Z., Zhang, F., & Qin, M. (2014b). Selective removal of phenolic lignin derivatives enables sugars recovery from wood prehydrolysis liquor with remarkable yield. *Bioresource technology*, 174, 198-203.
- Weingarten, R., Cho, J., Conner, C. W., & Huber, G. W. (2010). Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating, The Royal Society of Chemistry, *Green Chem*, 12, 1423-1429.
- Win, D. T. (2005). Furfural-gold from garbage. *Au J Technol*, 8(4), 185–190.
- Xing, R., Qi, W., & Huber, G. W. (2011). Production of furfural and carboxylic acids from waste aqueous hemicellulose solutions from the pulp and paper and cellulosic ethanol industries. *Energy and Environmental Science*, 4, 2193-2205.
- Xu, C. (2015). An Engineering Approach to Valorization of Lignin for Bioproducts via Depolymerization. *Communication presented to paperweekcanada, Montreal, Taken from: [www.paperweekcanada.ca](http://www.paperweekcanada.ca)*
- Xu, F., Liu, C. F., Geng, Z. C., Sun, J. X., Sun, R. C., Hei, B. H., & Je, J. (2006). Characterisation of degraded organosolv hemicelluloses from wheat straw. *Polymer Degradation and Stability*, 91(8), 1880-1886.)
- Yang, D., Qiu, X., Zhou, M., & Lou, H. (2007). Properties of sodium lignosulfonate as dispersant of coal water slurry. *Energy Conversion and Management*, 48(9), 2433-2438.
- Yang, G., Jahan, M. S., & Ni, Y. (2013). Structural characterization of pre-hydrolysis liquor lignin and its comparison with other technical lignins. *Current Organic Chemistry*, 17(15), 1589-1595.
- Yang, W. Li, P., Bo, D., & Chang, H. (2012a). The optimization of formic acid hydrolysis of xylose in furfural production. *Carbohydrate Research*, 357, 53-61.
- Yang, Y., Hu, C. W., & Abu-Omar, M. M. (2012b). Synthesis of furfural from xylose, xylan, and biomass using  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in biphasic media via xylose isomerization to xylulose. *ChemSusChem*, 5(2), 405-410.
- Yasarla, L. R., & Ramarao, B. V. (2012). Dynamics of flocculation of lignocellulosic hydrolyzates by polymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(19), 6847-6861.
- Yasuda, S., Hamaguchi, E., Matsushita, Y., Goto, H., & Imai, T. (1998). Ready chemical conversion of acid hydrolysis lignin into water-soluble lignosulfonate II: Hydroxymethylation and subsequent sulfonation of phenolized lignin model compounds. *Journal of wood science*, 44(2), 116-124.
- Yat, S.C., Berger, A., & Shonnard, D.R. (2008). Kinetic characterization for dilute sulfuric acid hydrolysis of timber varieties and switch grass. *Bioresource Technology*, 99, 3855-3863.
- Yemiş, O., & Mazza, G. (2011). Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction. *Bioresource technology*, 102(15), 7371-7378.

- Yoshida, H., Mörck, R., Kringstad, K. P., & Hatakeyama, H. (1987). Fractionation of kraft lignin by successive extraction with organic solvents. II. Thermal properties of kraft lignin fractions. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 41(3), 171-176.
- Yuan, T. Q., He, J., Xu, F., & Sun, R. C. (2009). Fractionation and physico-chemical analysis of degraded lignins from the black liquor of Eucalyptus pellita KP-AQ pulping. *Polymer degradation and stability*, 94(7), 1142-1150.
- Zeitsch, K. J. (2004). *Process for the manufacture of furfural*. Brevet n° US 6,743,928 B1.
- Zeitsch, K. J. (2000). The chemistry and technology of furfural and its many by-products. (1<sup>e</sup> edition 2000).
- Zhang, L., Yu, H., Wang, P., Dong, H., & Peng, X. (2013). Conversion of xylan, d-xylose and lignocellulosic biomass into furfural using AlCl<sub>3</sub> as catalyst in ionic liquid. *Bioresource technology*, 130, 110-116.
- Zhang, J., Zhuang, J., Lin, L., Liu, S., Zhang, Z. (2012). Conversion of D-xylose into furfural with mesoporous molecular sieve MCM-41 as catalyst and butanol as the extraction phase. *Biomass and Bioenergy*, 39, 73-77.